

N-heterosikliese karbeenkomplekse van groep 10 metale: nuwe moontlikhede

Anneke Krüger

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereistes vir die graad van

MAGISTER



NATUURWETENSKAPPE

Universiteit van Stellenbosch

Studieleier: Prof. H. G. Raubenheimer

Medestudieleier: Dr. S. Cronje

Maart 2007

Verklaring

Ek, die ondergetekende, verklaar hiermee dat die werk in hierdie tesis vervat, my eie oorspronklike werk is en dat ek dit nie vantevore in die geheel of gedeeltelik by enige universiteit ter verkryging van van 'n graad voorgelê het nie.

Handtekening:

Datum:



Hierdie studie behels die sintese en karakterisering van N-heterosikliese karbeenkomplekse van groep 10 metale. Daar is veral gefokus op N-heterosikliese karbeenligande waarin die nukleofiele N-atoom verder as die α -posisie vanaf van die karbeenkoolstofatoom verwyder is. Die betrokke komplekse is gesintetiseer deur die alkilering van kinolien- en akridienderivate, gevolg deur die oksidatiewe addisie van die resulterende soute aan die komplekse $M(PPh_3)_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$). Om die studie af te rond is die katalitiese aktiwiteit van dié komplekse in C,C-koppelingsreaksies ondersoek.

Karbeenligande wat slegs een nukleofiele stikstofatoom besit en verskil ten opsigte van die posisie van dié atoom relatief tot die karbeenkoolstofatoom asook substituentte aan die ligand, is gebruik. Die oksidatiewe addisie van die kinoliniumchloried- en akridiniumchloriedsoute aan $Ni(PPh_3)_4$ het aanvanklik probleme opgelewer, sodat slegs 'n klein hoeveelheid van die verlangde produk, wat moeilik isoleerbaar was, gevorm het. Deur egter 'n meer polêre oplosmiddel, THF, in plaas van toluen te gebruik, kon die nikkelkomplekse met goeie opbrengs en sonder enige aanduiding van ontbinding, berei word. Oksidatiewe addisie aan $Pt(PPh_3)_4$ het die verlangde produk gelever, alhoewel 'n aantal neweprodukte ook gevorm het. Ten spyte hiervan is daarin geslaag om die molekulêre struktuur van *trans*-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenilfosfien)platynium(II) trifluorometaan-sulfonaat kristallografies te bepaal.

Die nuwe gesintetiseerde een-N, seslid, heterosikliese karbeenkomplekse is deur KMR-spektroskopie, massaspektrometrie en X-straalkristallografie eenduidig gekarakteriseer. Die karbeenkarakter van die komplekse is bevestig deur die ver veldafwaartse chemiese verskuiwing (δ 203 - 230) van die karbeenkoolstofatoom in die ^{13}C -KMR-spektra. Die analyses toon ook dat, met die uitsondering van *cis*-chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenilfosfien)palladium(II) heksafluorofosfaat, al die palladium-, nikkel- en platyniumkomplekse 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande besit. Die *cis*- sowel as die *trans*-isomere van die palladiumkomplekse chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenilfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat en chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenilfosfien)palladium(II) trifluorometaan-sulfonaat, is in oplossing teenwoordig en die molekulêre struktuur van albei isomere is kristallografies bepaal. Dit is vasgestel dat al die kationiese komplekse in 'n effens verwronge

vierkantvlakomgewing, met die karbeenligand byna loodreg op dié vlak, voorkom. Die metaal-karbeenbindingslengtes is onsensitief teenoor 'n variasie in die substituentte gebind aan die karbeenligande en dit is nie 'n handige parameter om tussen die sterktes van dié bindings te differensieer nie.

Die N-heterosikliese karbeenligande waarvan die N-atoom in 'n posisie drie bindings van die karbeenkoolstofatoom af voorkom, toon 'n effens sterker *trans*-invloed as die ligande met 'n α -stikstofatoom in die palladiumkomplekse. Dit is 'n aanduiding dat eersgenoemde ligande beter σ -donor eienskappe besit. Die nikkelkomplekse verskil egter nie betekenisvol ten opsigte van hul Ni-Cl bindingslengtes nie.

Die katalitiese aktiwiteit en stabiliteit van die nuwe reekse palladium- en nikkelkomplekse is in Mizoroki-Heck en Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies ondersoek. Ofskoon relatief hoë temperature nodig is om koppeling te bewerkstellig en die komplekse nie koppeling van 'n arielchloried met butielakrilaat kataliseer nie, toon die palladiumkomplekse tóg potensiaal as prekatalisatore in die Mizoroki-Heck-reaksie. Die kompleks, *trans*-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat, toon ook uitstekende katalitiese aktiwiteit in die C,C-koppeling van bromofluoreen met arielboorsure in die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksie. Hierdie kompleks kataliseer selfs die koppeling van steries gehinderde arielhaliede met arielboorsure. Die kompleks *trans*-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat, bemiddel koppeling van arielbromied-, sowel as steries gehinderde arielchloriedsubstrate aan arielboorsure. Selfs beter resultate in die Mizoroki-Heck- sowel as die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies word verwag deur verdere optimalisering van die reaksiekondisies en die inbouing van groter steriese hindering in die ligande.

This study comprises the synthesis and characterisation of N-heterocyclic carbene complexes of group 10 metals with the main focus on such complexes with the nucleophilic N-atom in a position further than the α -position from the carbene carbon atom. These compounds were synthesised by the initial alkylation of quinoline- and acridine derivatives followed by the oxidative addition of the resulting salts to the complexes $M(PPh_3)_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$). To complete the study an investigation of the catalytic activity and stability of such compounds in C,C-coupling catalysis was conducted.

The carbene ligands used differed with respect to the position of the N-atom relative to the carbene carbon atom as well as with respect to substituents. The oxidative addition of the quinolinium- and acridiniumchloride salts to $Ni(PPh_3)_4$ was initially problematic. The desired product formed only in small amounts and could not be isolated easily. However, by replacing toluene with more polar THF as solvent, the nickel complexes could be synthesised in high yield without any indication of decomposition. Oxidative addition to $Pt(PPh_3)_4$ also yielded the desired product, although a number of by-products were formed as well. The molecular structure of *trans*-chloro(1,3-dimethyl-1,2-dihydroquinoline-2-ylidene)-bis(triphenylphosphine)platinum(II) trifluoromethanesulfonate could nevertheless be determined by X-ray crystallography.

The new one-N, six membered, heterocyclic carbene complexes were all unambiguously characterised by NMR spectroscopy, mass spectrometry and X-ray crystallography. The carbene character of the complexes was corroborated by a large downfield chemical shift (δ 203 – 230) of the carbene carbon atoms in their ^{13}C NMR spectra. The analyses furthermore indicated that with the exception of *cis*-chloro(1-methyl-3-phenyl-1,4-dihydroquinoline-4-ylidene)bis(triphenylphosphine)palladium(II) hexafluorophosphate, all the palladium, nickel and platinum complexes exhibit a *trans* arrangement of the PPh_3 ligands. Both the *cis*- and the *trans* isomers of the complexes, chloro(1,3-dimethyl-1,2-dihydroquinoline-2-ylidene)-bis(triphenylphosphine)palladium(II) tetrafluoroborate and chloro-(1,3-dimethyl-1,2-dihydroquinoline-2-ylidene)bis(triphenylphosphine)palladium(II) trifluoromethanesulphonate are, however, present in solution. The molecular structure of both isomers were determined by X-ray crystallography. Crystallographic studies revealed that the new family of cationic complexes exist in a slightly distorted square planar environment with the carbene ligand

orientated almost perpendicular to this plane. The metal-carbene bond lengths are insensitive to variations in the substituents on the carbene ligands and are therefore not a suitable parameter to distinguish between the strengths of these bonds.

The N-heterocyclic carbene ligands with the N-atom removed from the carbene carbon atom by three bonds, exhibit a greater *trans* influence in the palladium complexes than those with the N-atom in the α -position. This is an indication of the better σ -donor ability of the former. A significant difference in the Ni-Cl bond lengths could, however, not be detected.

The catalytic activity of the new synthesised palladium and nickel complexes in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura coupling reactions, were investigated. The palladium complexes tested show potential as precatalysts for the Mizoroki-Heck reaction, although relatively high temperatures were needed to effect coupling, while coupling of aryl chlorides did not occur at all. The *trans*-chloro(1,2-dimethyl-1,4-dihydroquinoline-4-ylidene)bis(triphenylphosphine)-palladium(II) trifluoromethanesulphonate complex also displayed high activity in the C,C-coupling of bromofluorene with arylboronic acids in the Suzuki-Miyaura coupling reaction. It even yielded high conversions in instances where sterically hindered aryl halides were used. The *trans*-chloro(1,2-dimethyl-1,4-dihydroquinoline-4-ylidene)bis(triphenylphosphine)-nickel(II) trifluoromethanesulphonate complex catalyses the coupling of sterically hindered arylbromides as well as arylchlorides to arylboronic acids. By further optimising the reaction conditions and increasing the steric bulk of the carbene ligands, even better results in both the Mizoroki-Heck and the Suzuki-Miyaura reactions are expected.

“All that in idea seemed simple became in practice immediately complex; as the waves shape themselves symmetrically from the cliff top, but to the swimmer among them are divided by steep gulfs, and foaming crests.”

Virginia Woolf - *To the Lighthouse*, 1927



Opgedra aan my pa en my ma

Ek wil graag die volgende persone bedank vir hul bydra tot my studie:

Prof. H. G. Raubenheimer vir sy leiding en toeganklikheid en Dr. S. Cronje vir haar hulp, raad en bemoediging.

Elsa Malherbe en Jean McKenzie vir hulp met die KMR-spektroskopie; Dr. M. J. van der Merwe wat die massaspektrometriese analyses uitgevoer het; Stefan Nogai, Oliver Schuster en Christoph Strasser vir die X-straalkristallografiese-metings asook hulp en eindelose geduld met die opklaring van die strukture; Prof. B. V. Burger vir die GC-MS-metings en Stefan Louw vir sy hulp met die gaschromatografie.

Jacorien Coetzee, Elzet Stander, Magda Barwiolek, Oliver Schuster, Ulrike Horvath, Christoph Strasser, Adélé le Roux, Tesfemariam Kifle Hagos, William Gabrielli, Stefan Nogai en Gerrit Julius wat saam met my in die laboratorium gewerk het vir hul raad, ondersteuning en vriendskap.

Sasol vir finansiële ondersteuning.

My ouers asook Lida, Riaan en Alta vir hul gebede, liefde, ondersteuning en vriendskap.



Gedeeltes van die werk beskryf in die verhandeling is reeds vir publikasie aanvaar:

S. K. Schneider, C. F. Rentzsch, A. Krüger, H. G. Raubenheimer en W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **265**, 50-58.

Plakkaataanbiedings

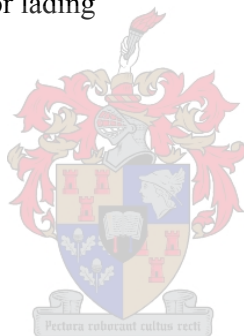
- A. Krüger, E. Stander, S. Cronje and H. G. Raubenheimer: *N-heterocyclic carbene complexes with remote heteroatoms (rNHC's) with possible application in C-C coupling catalysis*. 15th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC), Sun City (South Africa), 20-25 August 2006.
- A. Krüger, E. Stander, S. Cronje and H. G. Raubenheimer: *N-heterocyclic carbene complexes with remote heteroatoms (rNHC's) with possible application in C-C coupling catalysis*. Organometallics And Their Applications (OATA), Cape Town (South Africa), 9-11 August 2006.
- A. Krüger, G. R. Julius, S. K. Schneider, S. D. Nogai, S. Cronje and H. G. Raubenheimer: *The synthesis of catalytically active rNHC and NHC complexes of palladium and nickel*. Cape Organometallic Symposium (COS), Cape Town (South Africa), 21 October 2005.



Afkortings en simbole

EDA	Energie-ontbindingsanalise (<i>Energy decomposition analysis</i>)
HOMO	Hooste gevulde molekulêre orbitaal (<i>Highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	Laagste ongevulde molekulêre orbitaal (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
NHC	N-heterosikliese karbeen (<i>N-heterocyclic carbene</i>)
<i>r</i> NHC	N-heterosikliese karbeen met verwyderde hetero-atoom (<i>remote N-heterocyclic carbene</i>)
PCP	Versamelnaam vir 'n verskeidenheid van tridentate fosfor-koolstof-fosfor-donor ligande
ROP	Ringopeningspolimerisasie
ROMP	Ringopeningsmetatesepolimerisasie
THF	Tetrahidrofuraan
Ar	Ariel
L	Ligand
M	Metaal
Me	Metiel
Ph	Feniel
R	Alkiel of ariel
X	Halogeen of soos gedefinieër in die teks
Y	Soos gedefinieër in die teks
α	Eerste
β	Tweede
γ	Derde
KMR	Kernmagnetiese resonansie
δ	Chemiese verskuiwing in dele per miljoen
Δ	Die verskil tussen twee waardes

dpm	Dele per miljoen
ghmqc	<i>Gradient heteronuclear multiple quantum coherence</i>
ghsqc	<i>Gradient heteronuclear single quantum coherence</i>
s	Singlet
d	Doeblet
dd	Doeblet van doeblette
ddd	Doeblet van doeblette van doeblette
t	Triplet
m	Multiplet
J	Koppelingskonstante
MS	Massaspektrometrie
FAB	<i>Fast-atom bombardment</i>
M^+	Molekulêre ioonpiek
m/z	Massa tenoor lading



Hoofstuk 1

Inleiding en doelwitte

1.1 Inleiding	2
1.1.1 Fischer-tipe en Schrock-tipe karbeenkomplekse	2
1.1.2 N-heterosikliese karbeenkomplekse	3
1.1.3 Die gebruik van ioniese vloeistowwe in metaal-gekataliseerde reaksies	7
1.1.4 Alternatiewe NHC-komplekse	9
1.2 Algemene doelwitte gestel vir die huidige studie	12

Hoofstuk 2

Die sintese en karakterisering van N-heterosikliese karbeenkomplekse met verwyderde hetero-atome

2.1 Inleiding	15
<i>Doelwitte gestel vir hierdie studie</i>	19
2.2 Resultate en bespreking	19
2.2.1 Die sintese en spektroskopiese karakterisering van die ligandvoorlopers	19
<i>KMR-spektroskopiese analise</i>	20
<i>Massaspektrometriese analise</i>	29
2.2.2 Die sintese en spektroskopiese karakterisering van die palladiumkomplekse	29
<i>KMR-spektroskopiese analise</i>	31
<i>Massaspektrometriese analise</i>	41
<i>Struktuurbepalings</i>	42
2.2.3. Sintese en spektroskopiese karakterisering van die nikkelkomplekse	50

<i>KMR-spektroskopiese analise</i>	52
<i>Massaspektrometriese analise</i>	62
<i>Struktuurbepalings</i>	63
2.2.4. Sintese en spektroskopiese karakterisering van die platinumkompleks	72
<i>Massaspektrometriese analise</i>	73
<i>Struktuurbepalings</i>	73
2.3 Gevolgtrekkings	75
2.4 Eksperimentele prosedures	76
2.4.1 Algemene prosedures en instrumentasie	76
2.4.2 Bereidings en prosedures	76
2.4.2.1 Die bereiding van 4-chloro-N-metielkinolinium tetrafluoroboraat (Ia)	76
2.4.2.2 Die bereiding van 4-chloro-N-metielkinolinium trifluorometaansulfonaat (Ib)	77
2.4.2.3 Die bereiding van 4-chloro-2-metiel-N-metielkinolinium tetrafluoroboraat (IIa)	77
2.4.2.4 Die bereiding van 4-chloro-2-metielkinolinium trifluorometaansulfonaat (IIb)	78
2.4.2.5 Die bereiding van 2-chloro-3-metiel-N-metielkinolinium tetrafluoroboraat (IIIa)	78
2.4.2.6 Die bereiding van 2-chloro-3-metiel-N-metielkinolinium trifluorometaansulfonaat (IIIb)	78
2.4.2.7 Die bereiding van 9-chloro-N-metielakridinium tetrafluoroboraat (IVa)	79
2.4.2.8 Die bereiding van 9-chloro-N-metielakridinium trifluorometaansulfonaat (IVb)	79
2.4.2.9 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (1)	79
2.4.2.10 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (2a)	80
2.4.2.11 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat (2b)	80
2.4.2.12 Die sintese van <i>cis</i> - en <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (3a)	81
2.4.2.13 Die sintese van <i>cis</i> - en <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat (3b)	81

2.4.2.14 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (4a)	81
2.4.2.15 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat (4b)	82
2.4.2.16 Die sintese van <i>cis</i> -chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) heksafluorofosfaat (5)	82
2.4.2.17 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (6a)	82
2.4.2.18 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (6b)	83
2.4.2.19 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (7a)	83
2.4.2.20 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (7b)	84
2.4.2.21 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (8a)	84
2.4.2.22 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (8b)	85
2.4.2.23 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (9a)	85
2.4.2.24 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (9b)	85
2.4.2.25 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) heksafluorofosfaat (10)	86
2.4.2.26 Die sintese van <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)platinum(II) trifluorometaansulfonaat (11)	86
2.4.3 Kristal- en molekulêre struktuurbevestigings	86
2.4.3.1 Die struktuurbevestiging van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (1)	88
2.4.3.2 Die struktuurbevestiging van <i>cis</i> - en <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (3a)	89
2.4.3.3 Die struktuurbevestiging van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (4a)	91

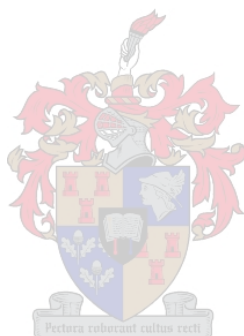
2.4.3.4 Die struktuurbe­paling van <i>cis</i> -chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)palladium(II) heksafluorofosfaat (5)	92
2.4.3.5 Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (6a)	93
2.4.3.6 Die struktuurbe­paling van die dikationiese ontbindingsproduk	94
2.4.3.7. Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (8a)	95
2.4.3.8 Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (8b)	96
2.4.3.9 Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (9a)	97
2.4.3.10 Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (9b)	98
2.4.3.11 Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloor(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)nikkel(II) heksafluorofosfaat (10)	99
2.4.3.12 Die struktuurbe­paling van <i>trans</i> -chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifeniel­fosfien)platynum(II) trifluorometaan sulfonaat (11)	100

Hoofstuk 3

N-heterosikliese karbeenkomplekse met verwyderde hetero-atome as prekatalisatore in C,C-koppelingsreaksies

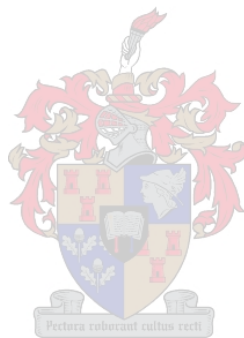
3.1 Inleiding	102
<i>Doelwitte gestel vir hierdie studie</i>	107
3.2 Resultate en Bespreking	107
3.3 Gevolgtrekkings	112
3.4 Eksperimentele Prosedures	113
3.4.1 Algemene prosedures en instrumentasie	113

3.4.2 Katalitiese reaksies	113
3.4.2.1 Die Mizoroki-Heck-reaksies	114
3.4.2.2 Die Suzuki-Miyaura-reaksies	114



HOOFSTUK 1

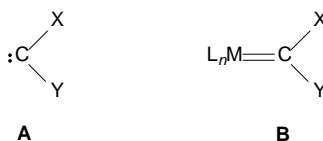
Algemene inleiding en doelwitte



1.1 Inleiding

1.1.1 Fischer-tipe en Schrock-tipe karbeenkomplekse

Die term “karbeen” verwys na ’n neutrale verbinding met ’n divalente koolstofatoom wat slegs ses valenselektrone besit.¹ In Fig. 1.1 word ’n algemene voorstelling van ’n vrye karbeenverbinding, **A**, getoon.



Skema 1.1 Algemene voorstelling van ’n vrye karbeen en ’n metaal-karbeenkompleks. X en Y kan alkiel-, ariel- of H-groepe, asook halogene of hetero-atoombevattende groepe (O, N, S) wees.

Vrye karbene bestaan in ’n singlet- of ’n triplet-elektroniese toestand.² In die singlettoestand besit die karbeenkoolstofatoom een alleenpaar elektrone, terwyl dit in die triplettoestand twee ongepaarde elektrone besit. Hierdie multiplisiteit van ’n vrye karbeen is afhanklik van die substituent gebind aan die karbeenkoolstofatoom (X en Y in Skema 1.1).¹ Wanneer X en Y alkiel- of H-groepe is, word die triplettoestand begunstig, terwyl die singlettoestand verkies word indien X en Y hetero-atome (O, N, S) bevat of halogene is.

’n Metaalkarbeenkompleks ontstaan wanneer ’n di-gesubstitueerde koolstofatoom direk aan ’n oorgangsmetaal bind om ’n formele dubbelbinding tussen die metaal- en koolstofatoom te kan vorm.¹ In Skema 1.1 word ’n algemene voorstelling van ’n metaalkarbeenkompleks, **B**, getoon. Metaalkarbeenkomplekse kan, soos vrye karbene, ook in een van twee klasse voorkom, nl. Fischer-tipe karbeenkomplekse³ en Schrock-tipe karbeenkomplekse.⁴ Wanneer een of beide substituent (X en Y) gebind aan die karbeenkoolstofatoom halogene is of hetero-atome (O, N, S) bevat, word die kompleks ’n Fischer-tipe karbeenkompleks genoem. Wanneer die substituent (X en Y) alkiel- of H-groepe is, word die kompleks ’n Schrock-tipe karbeenkompleks of ’n alkilideen genoem.

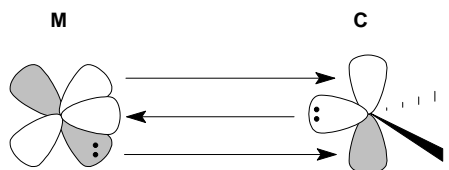
¹ G. O. Spessard en G. L. Miessler, in *Organometallic Chemistry*, red. P. F. Corey, Prentice Hall, New Jersey, 1997, p. 302-312.

² D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï en G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39-91.

³ E. O. Fischer en A. Maasböl, *Ang. Chem., Int. Ed.*, 1964, **3**, 580-589.

⁴ R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6796-6797.

Fischer-tipe karbeenkomplesse kan beskou word as gekoördineerde singlettoestand vrye karbene.^{1,5} Die vrye karbeen tree op as 'n σ -donor by wyse van die gevulde sp^2 -orbitaal en as π -akseptor by wyse van terugdonasie van elektrone vanaf 'n gevulde metaal d-orbitaal na die leë 2p-orbitaal van die vrye karbeen. Skema 1.2 toon die interaksie tussen 'n singlet vrye karbeen en 'n metaal.



Skema 1.2 Die interaksie tussen 'n singlet vrye karbeen en 'n metaal.

1.1.2 N-heterosikliese karbeenkomplesse

Algemene eienskappe van N-heterosikliese karbeenkomplesse

Nukleofiele heterosikliese karbeenkomplesse (NHC-komplesse, NHC: *N-heterocyclic carbene*) vorm 'n subgroep van Fischer-tipe karbeenkomplesse waarin die π -terugbinding vanaf die metaal na die karbeen van minder belang is as die σ -donasie vanaf die karbeen.⁵ Die metaal-karbeenbindingslengte vir heterosikliese karbeenkomplesse is slegs effens korter as dié van 'n normale metaal-koolstof (sp^3 of sp^2) enkelbinding.^{6,7} Die metaalkomplesse is normaalweg uiters stabiel (*vide infra*) en kan geïsoleer word.^{8,9} Selfs die vrye ligand spesies is reeds geïsoleer en het vanselfsprekend heelwat opspraak verwek.¹⁰ Skema 1.3 toon die algemene struktuur van so 'n karbeen wat deur deprotonering van imidasolium- of tiasoliumsoute berei kan word. Deur die hetero-atome in die ring ($X = N$, $XR_1 = S$) en die steriese- en elektroniese eienskappe van die groepe gebind aan die N-atoom ($R_{1,3}$) of ring ($R_{4,5}$) te varieer, kan 'n verskeidenheid van versadigde en onversadigde N-heterosikliese karbene gesintetiseer word.

Die besondere stabiliteit van NHC's kan hoofsaaklik toegeskryf word aan elektroniese eienskappe, alhoewel steriese hindering tot verdere stabiliteit kan lei.¹¹ Arduengo en Dixon

⁵ G. Frenking, M. Solà en S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 6178-6204.

⁶ W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher en G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2371-2374.

⁷ D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton en A. H. White, *Organometallics*, 1999, **18**, 1596-1605.

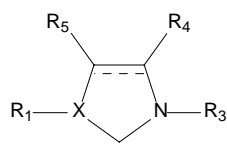
⁸ H.-W. Wanzlick en H.-J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1968, **7**, 141-142.

⁹ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, P42.

¹⁰ A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow en M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361-363; A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich en W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11027-11028.

¹¹ M. K. Denk, A. Thandani, K. Hatano en A. J. Lough, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2607-2609.

skryf die stabiliteit toe aan die induktiewe effek van die stikstofatome.¹² Die stikstofalleenpaarelektrone en die koolstof-koolstofdubbelbinding het 'n hoë elektrondigtheid wat lei tot hoë kinetiese stabiliteit van die NHC. Verder het Frenking bevind dat daar 'n sikliese elektrondelokalisasie bestaan in imidasool-2-ilidene. Alhoewel die aromatiese karakter minder is as in die imidasoliumsoutvoorlopers, dra dit wel by tot die stabiliteit van die karbeenkomplekse.¹³ Die interaksie van die karbeensentrum met die π -donor en σ -onttrekkende aminosubstituent kan egter van meer belang wees in die stabiliteit van NHC's.¹⁴



X = N, X R₁ = S
 R₄₋₅ = versadig, onversadig of
 elektrononttrekkende groepe
 R_{1,3} = optimalisering van steriese eienskappe

Skema 1.3 Moontlikhede vir die optimalisering van N,X-heterosikliese karbene.

N-heterosikliese karbene is al beskryf as “fosfiennabootsers”, aangesien dit soortgelyke eienskappe as elektronryke fosfiene het, naamlik dat dit sterk σ -donors is met minder prominente π -akseptorkwaliteite.^{15,16,17} NHC-ligande is egter sterker σ -donors as fosfiene en toon groter termiese stabiliteit, wat dit in die meeste gevalle 'n wensliker ligand maak.¹⁸ Dit is juis die hoër stabiliteit en die groter bonkigheid wat NHC's gewild maak as ligande vir metaalkatalisatore. Verder bind hulle ook aan oorgangsmetale met sowel lae as hoë oksidasietoestande.¹⁹

NHC-ligande lewer hoogs aktiewe katalisatore met geskikte metaalsentra, terwyl vergelykbare fosfienkomplekse in sekere gevalle minder aktief is of selfs onaktiewe katalisatore uitmaak.²⁰ Sodoende stabiliseer eersgenoemde metaalsentra en aktiveer hulle in

¹² D. A. Dixon en A. J. Arduengo, III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4180-4182.

¹³ C. Boehme en G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2039-2046.

¹⁴ D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï en G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39-91.

¹⁵ K. Denk, P. Sirsch en W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **649**, 219-224.

¹⁶ A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller en R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2003, **22**, 1663-1667.

¹⁷ A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3013-3043.

¹⁸ S. T. Liu, R. Z. Ku, L. Y. Liu en F. M. Kiang, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **543**, 249-250.

¹⁹ W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1290-1309.

²⁰ I. E. Mehlhofer, T. Stressner en W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1745-1747; J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller en R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2002, **21**, 700-706; M. S. Viciu, F. K. Zinn, E. D. Stevens en S. P. Nolan, *Organometallics*, 2003, **22**, 3175-3177.

selektstappe van verskeie organiese transformasies, by voorbeeld C-H aktivering, C-C, C-H, C-O en C-N-bindingsvorming.¹⁹ NHC-komplekse het dus reeds toepassing gevind as katalisatore in onder andere furaansintese (Ru),²¹ olefinmetatese (Ru),²² hidroformilering (Rh)²³ en C,C-koppelingsreaksies (Pd, Ni).²⁴

Infrarooistudies deur Nolan en medewerkers^{25,26} (hulle gebruik Ni-karbeenkomplekse van die tipe (NHC)Ni(CO)₃), het bevestig dat NHC-ligande beter σ -donors is as die mees basiese tersiêre fosfenligande. Skema 1.4 toon enkele voorbeelde van die NHC-ligande wat gebruik is in die genoemde studies. Anders as by fosfenligande, veroorsaak die variasie van substituentte aan die NHC-ligand (van ariel- na alkielgroepe) nie 'n groot verskil in die elektroniese eienskappe van die ligande nie. Die infrarooistudies het verder getoon dat versadigde NHC-ligande (by voorbeeld **D**) effens minder elektronskenkend is as hul onversadigde analoë (by voorbeeld **C**). Dit is in teenstelling met die tot dusver algemeen aanvaarde veronderstelling dat versadigde NHC-ligande meer geredelik elektrone doneer en dat metaalkomplekse met versadigde NHC-ligande om dié rede 'n hoër katalitiese aktiwiteit toon.

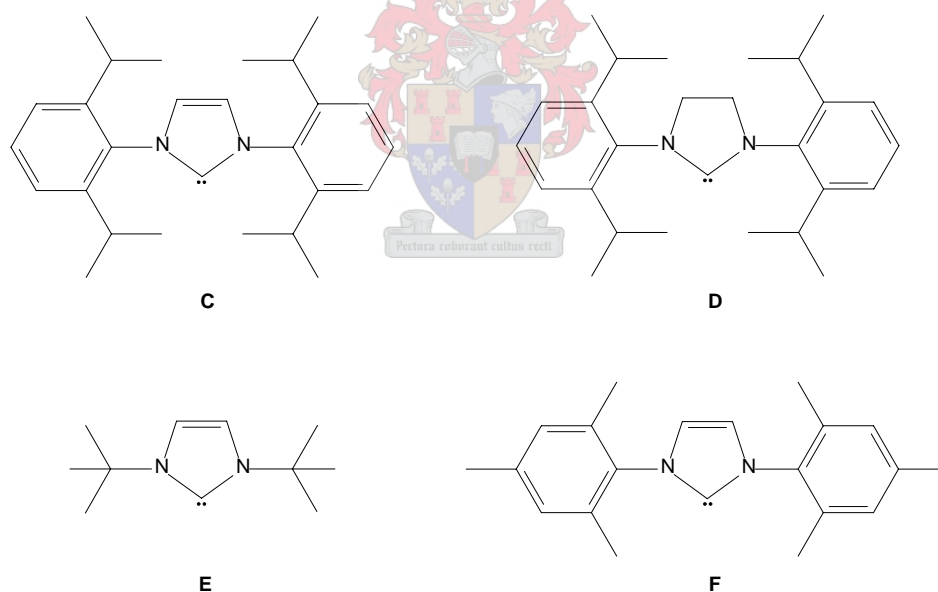


Fig. 1.4 Enkele voorbeelde van NHC-ligande gebruik in IR-studies deur Nolan en medewerkers.

²¹ H. Kucukbay, B. Cetinkaya, G. Salaheddine en P. H. Dixneuf, *Organometallics*, 1996, **15**, 2434-2439.

²² L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens en S. P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 5416-5419.

²³ A. Neveling, Ph.D. Tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2003.

²⁴ C. W. K. Gstottmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche en W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1363-1365; V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstottmayr en W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 1602-1604.

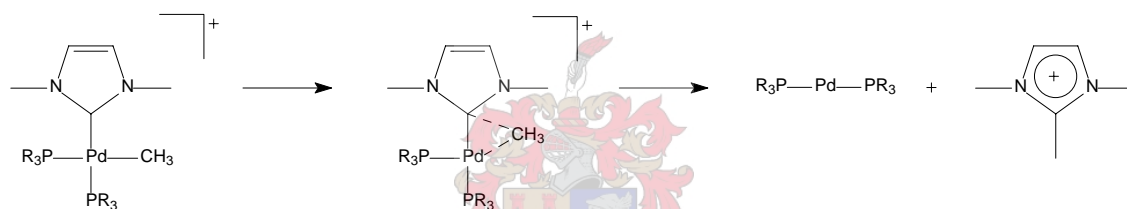
²⁵ R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavello, C. D. Hoff en S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2485-2495.

²⁶ R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff en S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10490-10491.

Die sintese van NHC-komplekse deur oksidatiewe addisie

Die oksidatiewe addisie van 2-haloimidazoliumpoute aan lae-valente metaalkerne is reeds in 1974 deur Stone en medewerkers²⁷ ondersoek en het intussen 'n gevestigde metode geword vir die sintese van metaalkarbeenkomplekse.^{28,29} NHC-komplekse kan ook berei word deur liganduitruiling of deur metatese wanneer 'n metaalvoorloper met die betrokke karbeen reageer. Hierdie metodes benodig egter sterk basiese media of hoogs reduserende toestande en hoër temperature.^{2,19,30,31} Oksidatiewe addisie bied dus 'n waardevolle alternatiewe metode vir die bereiding van NHC-komplekse.

Alhoewel die hoë aktiwiteit van NHC-komplekse deels toegeskryf word aan sterk metaalkarbeenbinding, kan karbeenkomplekse van Pd(II) en Ni(II) wat alkiel-, ariel- en asielgroepe bevat egter ontbind deur die reduktiewe eliminasië van 2-organielimidasoliumpoute (Skema 1.5).^{28,41}



Skema 1.5 Ontbinding van 'n metaalkarbeenkompleks deur reduktiewe eliminasië om 'n Pd(0)-spesie en 'n imidasoliumpout te lewer (die teenione is uitgelaat).

Dit is dus wenslik om reaksiekondisies te skep waarby oksidatiewe addisie begunstig word bo reduktiewe eliminasië. Dit is bekend dat chelerende ligande gekoppel aan zerovalente Pd en Pt oksidatiewe addisie bevorder.³² As gevolg van die gebuigde geometrie van die $M^0(L^2L)$ -fragment wat 'n hoë d-orbitaal energie het relatief tot 'n liniêre ML_2 -fragment, word reduktiewe eliminasië van 'n karbeenkompleks met 'n chelaateenheid nie begunstig nie.²⁸ Teoretiese studies deur McGuinness en Cavell het verder getoon dat oksidatiewe addisie van imidasoliumpoute aan groep 10 metale deur die teenwoordigheid van sterk basiese fosfen-

²⁷ P. J. Fraser, W. R. Roper en F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 102-105; P. J. Fraser, W. R. Roper en F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 760-764.

²⁸ D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton en A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8317-8328.

²⁹ A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow en C. W. Lehmann, *Organometallics*, 2003, **22**, 907-909.

³⁰ T. Weskamp, V. P. W. Böhm en W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **600**, 12-22.

³¹ H. G. Raubenheimer en S. Cronje, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 170-181.

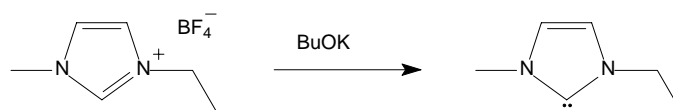
³² M. Hackett, J. A. Ibers, P. Jernakoff en G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 8094-8095; M. Hackett, J. A. Ibers en G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1436-1448; M. Hackett en G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1449-1462.

ligande aan die metaal bevorder kan word. Die addisie van 'n 2-H-imidasoliumgroep behoort meer geredelik as die van 'n 2-alkielgroep te geskied, terwyl halo-imidasoliumgroepe die laagste aktiveringsenergiegrense obenbaar.²⁸ Alhoewel die teoretiese studies toon dat oksidatiewe addisie aan Pt(0) en Ni(0) laer aktiveringsenergieë het as Pd(0), behoort al drie metale, selfs met monodentaatfosfienligande onder gepaste reaksiekondisies oksidatiewe addisie met 'n 2-H-imidasoliumioon te ondergaan. Die resultate van die genoemde studie toon ook dat die ontbinding van metaalkarbeenkatalisatore verder beperk kan word deur 'n imidasoliumgebaseerde ioniese vloeistof as oplosmiddel te gebruik.

1.1.3 Die gebruik van ioniese vloeistowwe in metaal-gekataliseerde reaksies

'n Ioniese vloeistof is 'n ioniese verbinding met 'n lae smeltpunt (laer as 100 °C).³³ So 'n sout word gekenmerk deur 'n lae dampdruk, wye vloeistofbereik, goeie elektrolitiese eienskappe, 'n groot elektrochemiese venster en verstelbare polariteit. Hierbenewens kan dit ook gehersirkuleer word. Dit is juis laasgenoemde eienskap wat ioniese vloeistowwe gewild gemaak het as moontlike plaasvervangers van meer vlugtige organiese oplosmiddels, omdat dit uitstekende moontlikhede vir “groen-chemie” inhou.³⁴ Die bekendste ioniese vloeistowwe is stikstofbevattende imidasolium-, ammonium-, piridinium- en fosfoniumsoute met verskillende eenvoudige anorganiese anione.³³

Ioniese vloeistowwe bied verder ook moontlikhede vir die *in situ* generering van katalisatore. In 'n studie deur Nyce en medewerkers,³⁵ is 'n ringopeningspolimerisasiereaksie (ROP) uitgevoer in 'n imidasolium-gebaseerde ioniese vloeistof. Die *in situ* aktivering van die ioniese vloeistof lewer 'n karbeen wat as katalisator optree in die reaksie. In dié spesifieke vooreeld is 1-etiel-3-metielimidasolium tetrafluoroboraat gebruik as ioniese vloeistof, terwyl die *in situ* aktivering bewerkstellig is met kaliumbutoksied, soos getoon in Skema 1.6.



Skema 1.6 Die *in situ* aktivering van 'n karbeenkatalisator.

³³ I. J. B. Lin en C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3498-3512.

³⁴ P. Wasserscheid en W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772-3789; M. J. Earle en K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391-1398; J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 2002, **4**, 73-80.

³⁵ G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. W. Waymouth en J. L. Hendrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3046-3056.

Die imidasoliumvoorloper word geregenereer deur die byvoeging van $[R_3NH][BF_4]$ wat terselfdertyd die polimerisasiereaksie termineer. Wat hierdie benadering verder aantreklik maak, is dat dit die moontlikhede bied om in 'n dubbelfasemedium te werk wat die herwinning van die katalisator, sowel as die isolering van die produk vergemaklik. Na aktivering van die katalisator, word dit geëkstraheer in 'n organiese laag (by voorbeeld THF) waar dit die ROP kataliseer. Die polimeer, sowel as monomeer, kom slegs in die organiese laag voor en die polimeer kan dus maklik van die ioniese vloeistof geskei en laasgenoemde hergebruik word.

Ioniese vloeistowwe is ook reeds suksesvol as oplosmiddels in 'n aantal metaal-gekataliseerde reaksies gebruik, by voorbeeld nikkel-gekataliseerde olefien-dimeriseringsreaksies,³⁶ palladium-gekataliseerde Mizoroki-Heck-reaksies,^{37,38} rutenium-gekataliseerde alkeenmetatesereaksies³⁹ en ringopeningsmetatesepolimerisasiereaksies (ROMP).⁴⁰ Imidasoliumgebaseerde ioniese vloeistowwe word meestal verkies en die moontlikheid van 'n reaksie tussen die metaal-prekatalisatorspesie en die imidasoliumioon bestaan. Die vorming van Pd-karbeen spesies in die Mizoroki-Heck-reaksie is inderdaad deur Xiao en medewerkers gerapporteer.³⁸

Die vorming van karbeenkomplekse kan plaasvind deur die deprotonering van die imidasolium C^2 -proton onder die basiese toestande van die Mizoroki-Heck-reaksie. Dit is egter ook moontlik dat karbeenkomplekse kan vorm deur die oksidatiewe addisie van die imidasoliumioon aan die metaal.⁴¹ McGuinness en Cavell het, soos genoem in Afdeling 1.1.2, voorgestel dat die ontbinding van 'n palladiumkarbeenkompleks deur reduktiewe eliminisie beperk kan word wanneer 'n ioniese vloeistof as oplosmiddel gebruik word, aangesien die oormaat imidasoliumioon die reaksie in die teenoorgestelde rigting dwing en enige gevormde Pd(0) weer die Pd-karbeenkompleks kan vorm deur oksidatiewe addisie van die imidasoliumioon.⁴¹ Die oksidatiewe addisie van 'n imidasoliumioon vorm nie net 'n karbeenkompleks nie, maar die moontlikheid van die vorming van 'n reaktiewe metaal-hidriedspesie wat dimerisering of C,C-koppeling kan kataliseer bestaan.^{41,42,43}

³⁶ Y. Chauvin, S. Einloft en H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 1149-1155; B. Ellis, W. Keim en P. Wasserscheid, *Chem. Commun.*, 1999, 337-338.

³⁷ W. A. Herrmann en V. P. Böhm, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **572**, 141-145.

³⁸ L. Xu, W. Chen en J. Xiao, *Organometallics*, 2000, **19**, 1123-1127.

³⁹ D. Sémeril, H. Olivier-Bourbigou, C. Bruneau en P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, 2002, 146-147.

⁴⁰ S. Csihony, C. Fischmeister, C. Bruneau, I. Horváth en P. H. Dixneuf, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1667-1670.

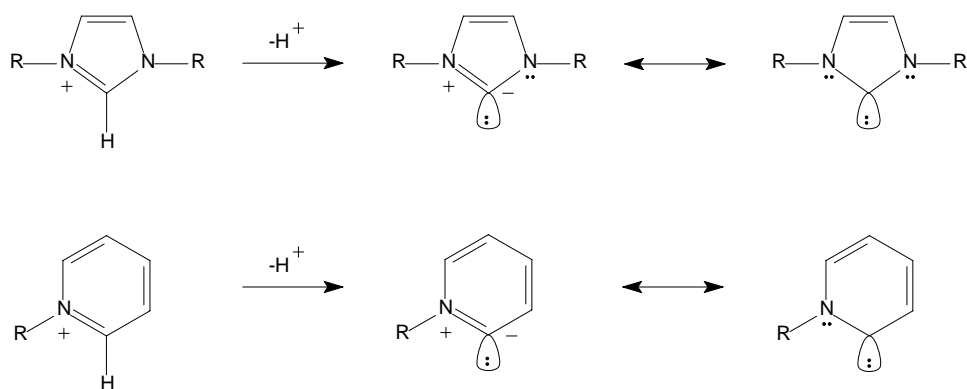
⁴¹ D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates en K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4029-4040.

⁴² M. A. Duin, N. D. Clement, K. J. Cavell en C. J. Elsevier, *Chem. Commun.*, 2003, 400-401.

1.1.4 Alternatiewe NHC-komplekse

Piridienderivaat NHC-ligande

Die klassieke NHC-ligande is derivate van imidasool, soos bespreek in die voorafgaande afdelings. Karbeenligande wat ontstaan uit die deprotonering van piridiniumkatione, word slegs deur een mesomeriese stikstofatoom gestabiliseer en studies deur Hoffmann en Gleiter het getoon dat hul beter σ -donor- en π -akseptor-eienskappe as imidasoololderivate kan hê.^{44,45}



Skema 1.7 Karbene verkry deur die deprotonering van imidasolium- en piridiniumkatione.

Die gebruik van piridienderivaat NHC-ligande is reeds in die 1980's deur Crociani en medewerkers⁴⁶ ondersoek. Intensiewe strukturele studies is uitgevoer op nikkel-, palladium- en platinumkomplekse. Die sterk π -akseptoreienskappe en *trans*-invloed van dié tipe ligande is onlangs deur Bercaw en medewerkers in ligand-uitruilingstudies ondersoek.⁴⁵ Hierdie besondere eienskappe van die een-N, seslidligande maak stabilisering van oorgangstoestandenergieë moontlik wat die tempo van liganduitruiling verhoog. Die σ -donor/ π -akseptor-eienskappe is dus ook baie relevant tot die rol wat hierdie ligande in katalise speel.

Nie-klassieke C^4/C^5 -gebonde NHC-komplekse

Die klassieke NHC-ligand, soos getoon in voorbeeld **G** (Skema 1.8), bind aan 'n metaal deur C^2 . Dit is aanvaar dat ander bindingswyses, by voorbeeld deur C^4 of C^5 (soos voorgestel deur **H**), onwaarskynlik is omdat vrye karbene soos deur Arduengo en medewerkers¹⁰ geïsoleer,

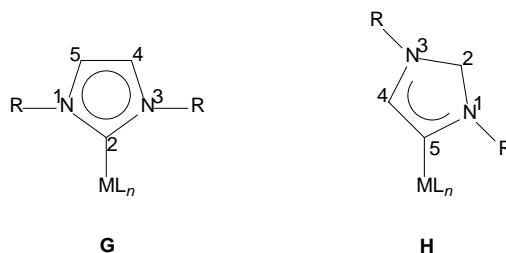
⁴³ N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones en C. J. Elsevier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1277-1279.

⁴⁴ R. Gleiter en R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5457-5460.

⁴⁵ J. S. Owen, J. A. Labinger en J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8247-8255.

⁴⁶ B. Crociani, F. Di Bianca en A. Giovenco, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **251**, 393-411; B. Crociani, M. Sala, A. Polo, en G. Bombieri, *Organometallics*, 1986, **5**, 1369-1376; B. Crociani, F. Di Bianca en A. Giovenco, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **323**, 123-134; B. Crociani en G. Granozzi, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **132**, 197-106; F. Benetollo, G. Bombieri, F. Di Bianca en B. Crociani, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **188**, 51-53.

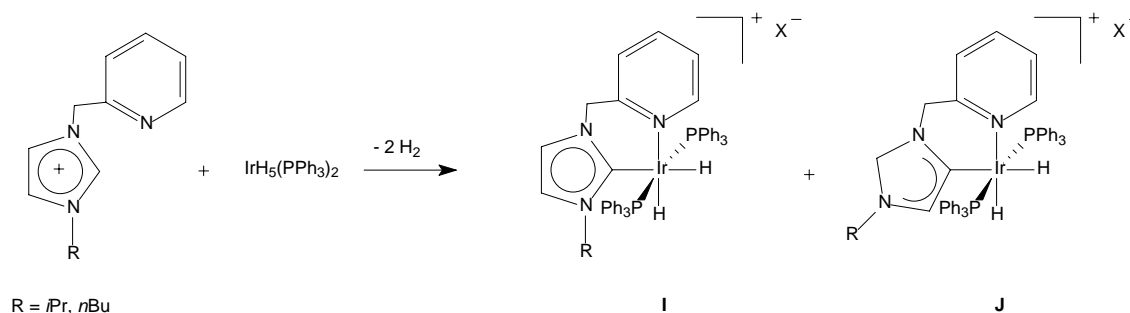
konsekwent die C²-bindingswyse aangeneem het.⁴⁷ Met hierdie bindingswyse word beide die vrye karbeen en die metaalkarbeenbinding deur die aangrensende N-atome gestabiliseer.



Skema 1.8 Klassieke en nie-klassieke bindingswyses van NHC-ligande.

Die isolasie en karakterisering van die eerste voorbeeld van 'n C⁵-gebonde karbeen deur Crabtree en medewerkers⁴⁸ was verrassend, aangesien teoretiese en DFT-berekeninge toon dat C⁴/C⁵-binding termodinamies minder gunstig kan wees as C²-binding.⁴⁹ Die C⁵-gebonde karbeen is nietemin meer stabiel as sy C²-gebonde eweknie gevind.⁴⁸

Die algemene opvatting is dat C⁵-binding deur die laer steriese hindering rondom die metaalkern begunstig word.⁵⁰ Crabtree en medewerkers het verder bevind dat die aard van die teenioon 'n groot invloed het op die kinetiese selektiwiteit van C²- versus C⁵-binding (**I** en **J** in Skema 1.9).⁵¹ Wanneer bromied teenwoordig is as teenioon, word die C²-gebonde **I** as die enigste produk gevorm, terwyl die SbF₆⁻-teenioon hoofsaaklik tot die C⁵-gebonde **J** as produk aanleiding gee.



Skema 1.9 C²- versus C⁵-gebonde Ir(III) NHC-komplekse.

⁴⁷ N. M. Scott en S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1815-1828.

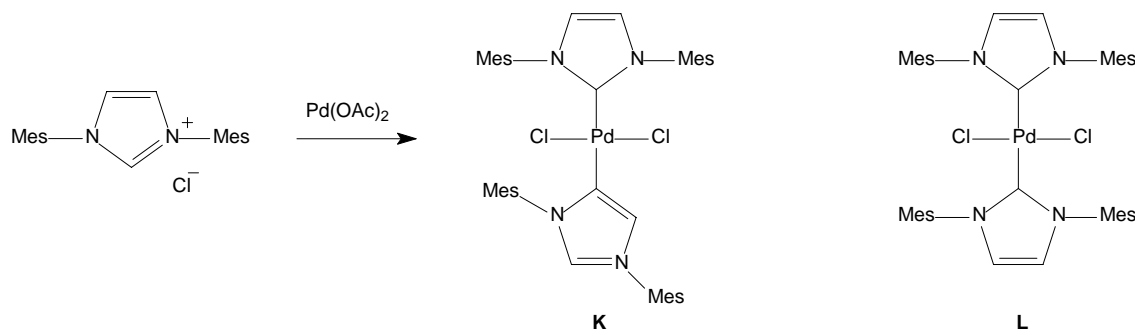
⁴⁸ S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller en R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2001, 2274-2275.

⁴⁹ G. Sini, O. Eisenstein en R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 602-604.

⁵⁰ S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller en R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10473-10481.

⁵¹ A. Kovacevic, S. Gründemann, J. R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein en R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2002, 2580-2581.

'n NHC-kompleks van palladium wat 'n C²- sowel as 'n C⁵-gebonde NHC-ligand bevat is in hoë opbrengs deur Nolan en medewerkers gesintetiseer.⁵² Dié kompleks (**K**) word in Skema 1.10 getoon. 'n Ooreenkomstige kompleks, wat beide NHC-ligande as C²-gebonde bevat, **L** (Skema 1.10), is op 'n ander metode berei. Die katalitiese aktiwiteit van **K** en **L** in Suzuki-Miyaura- en Mizoroki-Heck-reaksies is vergelyk. **K** het in beide tipes koppelingsreaksies hoër katalitiese aktiwiteit getoon, wat daarop dui dat die C⁵-bindingswyse in komplekse tot verhoogde reaktiwiteit lei.⁵²



Skema 1.10 'n Palladiumkompleks wat NHC-ligande van beide C²- en C⁵-bindingswyses bevat.

Infrarooistudies deur Crabtree en medewerkers⁵³ op karboniëlderivate van C²- en C⁵-gebonde NHC-komplekse toon dat die laasgenoemde groep van karbene aansienlik sterker elektrondonors is.

NHC-komplekse met 'n N-atoom in 'n posisie verwyderd van die karbeenkoolstofatoom

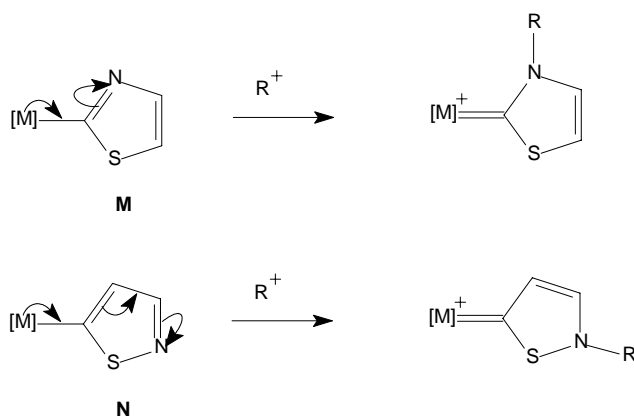
Die moontlikheid van karbeenvorming deur stabilisering vanaf die nukleofiele N-atoom in 'n posisie verwyderd van die karbeenkoolstofatoom (Skema 1.11), is reeds in 1994 deur Raubenheimer en medewerkers ondersoek.⁵⁴

Deur 'n C-deprotonering-transmetilering-N-protonering/alkilerings-benadering te gebruik is 'n kompleks berei waarin die nukleofiele N-atoom in die γ-posisie, eerder as die α-posisie relatief tot die karbeenkoolstofatoom geplaas is (Skema 1.12).⁵⁴ 'n Organo(tio)-karbeenkomples in plaas van die normale amino(tio)-karbeenkomples het sodoende ontstaan.

⁵² H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette en S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5046-5047.

⁵³ A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller en R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2004, **23**, 2461-2468.

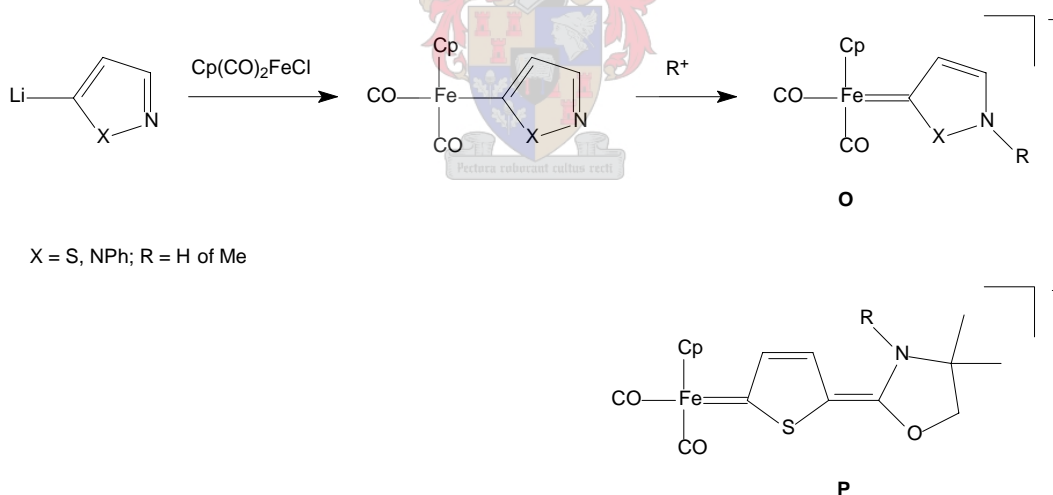
⁵⁴ T. G. Toerien, M. Desmet, G. J. Kruger en H. G. Raubenheimer, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **479**, C12.



[M] = oorgangsmetaalfragment; $R^+ = H^+$ of Me^+

Skema 1.11 Karbeenvorming in 'n tiasolielkompleks (M) en in 'n isotiasolielkompleks (N).

In 'n daaropvolgende studie is die karbeenkomples **P** (Fig. 1.11) op soortgelyke wyse as kompleks **O** gesintetiseer.⁵⁵ In kompleks **P** word stabilisering van die karbeenkomples behaal met die nukleofiele N-atoom selfs buite die gekoördineerde ringsisteem en met vyf bindings verwyderd vanaf die karbeenkoolstofatoom. NHC-komplesse met verwyderde hetero-atome word in Hoofstuk 2 in meer besonderhede bespreek.



X = S, NPh; R = H of Me

Skema 1.12 Die sintese van organo(tio)-karbeenkomplesse.

1.2 Algemene doelwitte gestel vir die huidige studie

In die huidige studie is beoog om nuwe moontlikhede in N-heterosikliese karbeenchemie te ontgin deur die sintese en volledige spektroskopiese karakterisering van NHC-komplesse van

⁵⁵ H. G. Raubenheimer en M. Desmet, *J. Chem. Res. (S)*, 1995, 30-31.

groep 10 metale waarin geen hetero-atoom in die posisie α tot die karbeenkoolstofatoom voorkom nie maar wat 'n nukleofiele stikstofatoom in 'n posisie verder daarvan verwyder besit. Daar is beoog om die komplekse deur die oksidatiewe addisie van een-N, seslid kinoliniumsoute aan zero-valente groep 10 metale te berei.

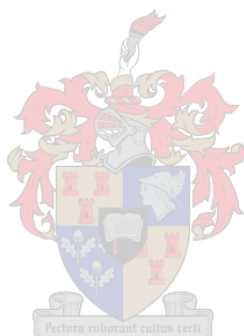
Dit is beplan om aandag te skenk aan die invloed wat variasies in die struktuur van die NHC-ligand ten opsigte van substituenten, sowel as die posisie van die N-atoom ten opsigte van die koördinerende koolstofatoom het op die spektroskopiese- en bindingseienskappe van die komplekse.

Verder is ten doel gestel om die katalitiese aktiwiteit van hierdie nie-klassieke NHC-komplekse in C,C-koppelingsreaksies relatief tot die aktiwiteit van ooreenkomstige klassieke imidasoolderivaat NHC-komplekse, te bepaal. Daar is beplan om die Mizoroki-Heck en Suzuki-Miyaura reaksies in hierdie ondersoek in te sluit. Sommige doelwitte word in die inleidings tot Hoofstuk 2 en Hoofstuk 3 meer volledig uiteengesit.



HOOFTUK 2

Die sintese en karakterisering
van N-heterosikliese
karbeenkomplekse met
verwyderde hetero-atome



2.1 Inleiding

Dit is bekend dat singlet-karbene gestabiliseer kan word deur, onder andere, π -donor σ -onttrekkende substituentte.^{1,2} Die elektrontekort op die karbeenkoolstofatoom in diaminokarbene word, by voorbeeld verminder deur die skenking van twee stikstofalleenpare, terwyl die karbeenalleenpaar gestabiliseer word deur die induktiewe effek van die twee elektronegatiewe stikstofatome. Die meeste Fischer- asook N-heterosikliese karbeenkomplesse (NHC: *N-heterocyclic carbene*) besit dus ten minste een nukleofiele hetero-atoom direk gebind (α -posisie) aan die karbeenkoolstofatoom ter stabilisering van die komples. Die stabiliteit van die komples word verder verhoog indien die hetero-atoom kan deelneem aan die π -binding tussen die metaal en karbeenkoolstofatoom. Die d-orbitaal van die metaal en die p-orbitale van die koolstof en hetero-atoom vorm dan 'n drie-atoom gedelokaliseerde π -sisteem.^{3,4}

Besonder stabiele N-heterosikliese karbeenkomplesse met die nukleofiele hetero-atome in 'n posisie verder verwyder van die karbeenkoolstofatoom (*r*NHC: *remote N-heterocyclic carbene*), en dus geen hetero-atoom in die α -posisie nie, is onlangs vir die eerste keer gesintetiseer.^{5,6,7,8} Die *r*NHC-komples **A**⁵ getoon in Skema 2.1, besit twee hetero-atome, N en O, wat albei kan bydra tot die stabilisering van die komples. Gevolglik is die karbeenkomples besonder stabiel.

In 'n onlangse studie⁶ om die potensiaal van die palladium *r*NHC-komples (**A** in Skema. 2.1), as katalisator in C,C-koppelingsreaksies vas te stel, is bevind dat die *r*NHC-komples katalities baie aktiewer is as fosfienbevattende-, asook klassieke NHC-komplesse. In eenvoudige Mizoroki-Heck en Suzuki-Miyaura koppelingsreaksies lewer die *r*NHC-komples, selfs by lae konsentrasies (1×10^{-4} mol%), 'n hoë omset (>90 %) van die substraat.

¹ D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï en G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39-91.

² L. J. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 688.

³ G. O. Spessard en G. L. Miessler, in *Organometallic Chemistry*, red. P. F. Corey, Prentice Hall, New Jersey, 1997, p. 120-123.

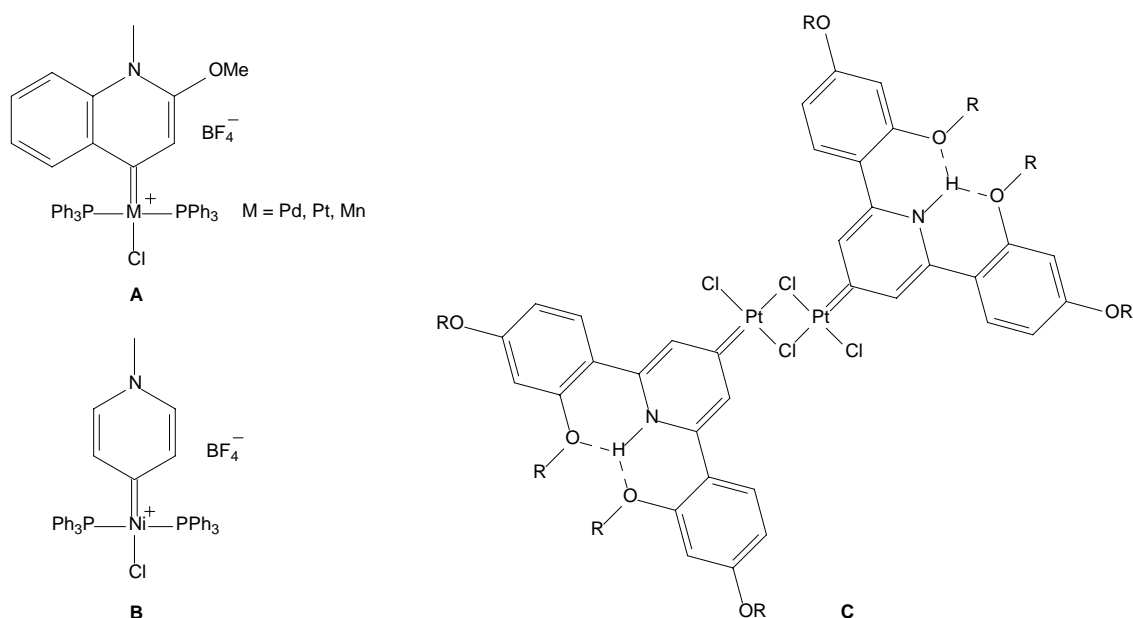
⁴ G. L. Miessler en D. A. Tarr, in *Inorganic Chemistry*, red. K. Schiapparelli, Prentice Hall, New Jersey, 2de uitgawe, 1999, p. 463-466.

⁵ W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M. W. Esterhuysen, G. R. Julius en H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.*, 2004, 413-420.

⁶ S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking en W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2973-2977.

⁷ S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking en W. A. Herrmann, *Dalton Trans.*, 2006, 1226-1233.

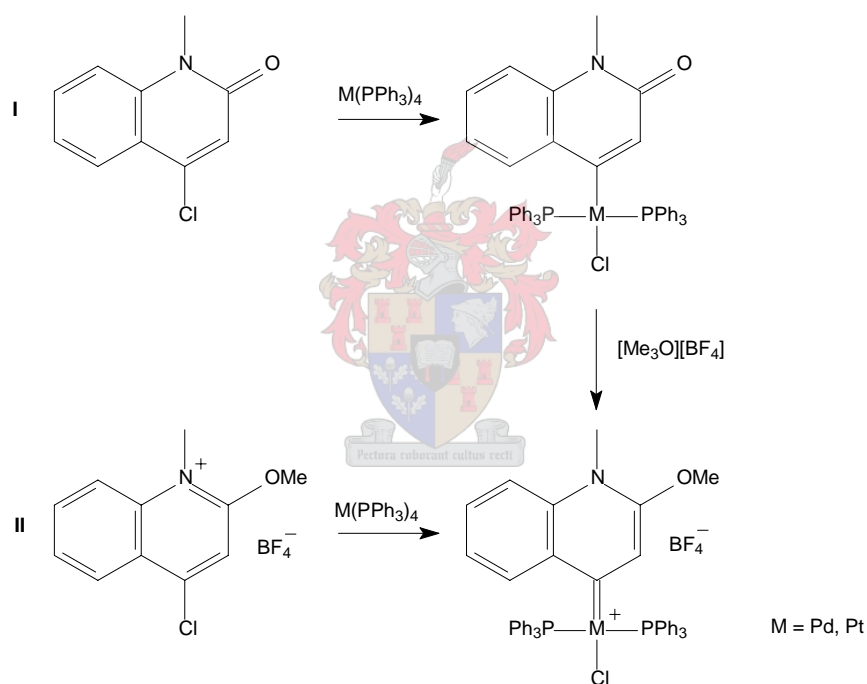
⁸ G. W. V. Cave, A. J. Hallet, W. Errington en J. P. Rourke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 3270-3272; C. P. Newman, G. J. Clarkson, N. W. Alcock en J. P. Rourke, *Dalton Trans.*, 2006, 3321-3325.



Skema 2.1 Voorbeelde van 'n N-heterosikliese karbeenkomplekse met die nukleofiele hetero-atome nodig vir uiteidelike karbeenvorming en stabilisering verwyder van die karbeenkoolstofatoom met 3 bindings.

Berekeningstudies⁶ op vrye *r*NHC- en NHC-modelle het getoon dat die σ -donor HOMO in die eersgenoemde 1.28 eV hoër is in energie. Die energeties laer σ -donor orbitaal in die NHC het, volgens Bent se reël, 'n groter persentasie s-karakter en is dus meer kompak as in die *r*NHC. Dit bring swakker σ -skenking teweeg en verswak ook die elektrostatische aantrekking tussen die ligand en die metaal. Die *r*NHC, daarteenoor, het die vermoë om beter te oorvleuel met en elektrone te skenk aan 'n metaal d-orbitaal. Die π -akseptor LUMO orbitaal is ook meer gedelokaliseer in die *r*NHC-modelsisteem. 'n Energie-ontbindingsanalise (EDA) het getoon dat die metaal-karbeenbinding in 'n palladium *r*NHC-kompleksmodel inderdaad sterker is as dié in 'n NHC-kompleksmodel. Die dissosiasie-energie van dié binding in die *r*NHC-kompleksmodel is 20 kkal.mol⁻¹ hoër as in die laasgenoemde. In beide modelle bestaan die binding hoofsaaklik uit 'n klassieke elektrostatische interaksie. Dieselfde is onlangs bevind vir *r*NHC-komplekse van nikkel.⁷ Die nikkel-karbeen interaksie in 'n reeks van NHC- en *r*NHC-kompleksmodelle is met behulp van EDA ondersoek. Die metaal-karbeenbinding verswak wanneer 'n π -donor atoom in die α -posisie van die karbeenligand teenwoordig is. Die binding verswak selfs verder wanneer twee π -donoratome teenwoordig is. Dieselfde is gevind in 'n sistematiese teoretiese ondersoek van eenvoudige klassieke Fischer-karbeenkomplekse, (CO)₅Cr=CR¹R². π -donor groepe α van die karbeenkoolstof stabiliseer wel die kompleks teen nukleofiele aanval, maar verswak inderdaad die metaal-karbeenbinding. 'n N-heterosikliese karbeenligand sonder 'n hetero-atoom in die direkte omgewing van die karbeenkoolstofatoom kan derhalwe die metaal aansienlik meer aktiewer in sekere katalitiese omsettings.

Die sintese van kationiese NHC-komplekse van groep 10 metale deur die oksidatiewe addisie van die ligandvoorloper aan 'n zerovalente metaalsentrum is wel bekend en is reeds in Hoofstuk 1 bespreek.^{9,10,11} *r*NHC-komplekse (en NHC-komplekse) van groep 10 metale kan volgens twee benaderingswyses, wat oksidatiewe addisie behels, gesintetiseer word.^{5,12} Die eerste benaderingswyse behels die oksidatiewe addisie van die ligandvoorloper (4-chloor-*N*-metielkinolinoon in Skema 2.2) aan $M(PPh_3)_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$), gevolg deur 'n elektrofile aanval op die suurstofatoom deur $CF_3SO_3CH_3$, om die karbeenkompleks te lewer. Die tweede roete lewer die karbeenkompleks direk deur die oksidatiewe addisie van die kationiese sout (4-chloor-2-metoksie-*N*-metielkinolinium tetrafluoroboraat in Skema 2.2) aan $M(PPh_3)_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$). Alkilering van die ligandvoorloper vind dus voor die oksidatiewe addisie aan die metaal plaas.



Skema 2.2 Sintese van 'n *r*NHC-kompleks via twee roetes.

Dit is interessant dat alhoewel die metaal-karbeenbinding in *r*NHC-komplekse sterker is, die vrye reaksie energieë in modelreaksies die oksidatiewe addisie van 'n imidasolium NHC-voorloper aan $Ni(0)$ bevoordeel bo oksidatiewe addisie van piridinium- en kinolinium *r*NHC-

⁹ P. J. Fraser, W. R. Roper en F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 102-105.

¹⁰ A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow en C. W. Lehmann, *Organometallics*, 2003, **22**, 907-909.

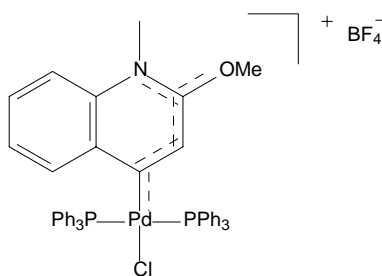
¹¹ D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann en A. Fürstner, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 1833-1853.

¹² Ter wille van eenvormigheid met die literatuurverwysings sal in hierdie studie na die proses as oksidatiewe addisie verwys word. Dit kan egter beter beskryf word as oksidatiewe substitusie, aangesien dit die dissosiasie van twee fosfenligande, sowel as 'n oksidatiewe addisiereaksie behels.

voorlopers.⁷ In 'n gekombineerde teoretiese en eksperimentele studie deur Cavell en McGuinness¹³, toegespits op die oksidatiewe addisie van imidasoliumsoute aan lae-valente metaalsentrums is bevind dat die energieversperring vir die oksidatiewe addisie aan Pt(0), laer is as in die geval van Pd(0), terwyl die energiegrens in die geval van Ni(0) selfs laer is.

Die molekulêre struktuur van **A** (Skema 2.1), bepaal met behulp van 'n kristalstruktuur,⁵ toon dat die stikstof- en suurstofatome 'n gedeeltelike positiewe lading besit in die dominante resonansvorme. Die delokalisering van die elektrone oor die stikstof-, suurstof- en karbeenkoolstofatome kan dus voorgestel word soos in Skema 2.3 aangedui. Die tipiese Pd(II)-karbeenbindingslengte lê tussen 1.91 – 2.10 Å.^{5,11,22} Dit is korter as dié van 'n Pd-C(sp²)-binding en kan toegeskryf word aan die σ -donor bydra van die ligand asook die π -terugbinding van die metaal na die ligand. Alhoewel die metaal-karbeenbindingslengte in NHC- en *r*NHC-komplekse soortgelyk is, is die *trans*-invloed op die Pd-Cl binding aansienlik groter in die *r*NHC-kompleks.⁶ Die tipiese Ni(II)-karbeenbindingslengte lê tussen 1.86 – 1.89 Å.^{7,11} Die groter *trans*-invloed van die *r*NHC-ligand in Ni(II)-komplekse⁷ is minder prominent as wat waargeneem is in Pd(II)-komplekse.⁶

Die gevolgtrekkings ten opsigte van *r*NHC-verbindings is egter op 'n beperkte aantal komplekse gebaseer en kan dus slegs as voorlopig beskou word. Derhalwe was dit noodsaaklik om vas te stel tot watter mate dit algemene betekenis het. Terselfdertyd is die ligande in die nikkel-⁷ sowel as die palladiumstudie,⁶ beperk tot eenvoudige sisteme en die sintese van 'n meer verteenwoordige groep ligande was noodsaaklik.



Skema 2.3 Die delokalisering van elektrone oor die stikstof-, suurstof- en karbeenkoolstofatome.

¹³ D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton en A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8317-8328.

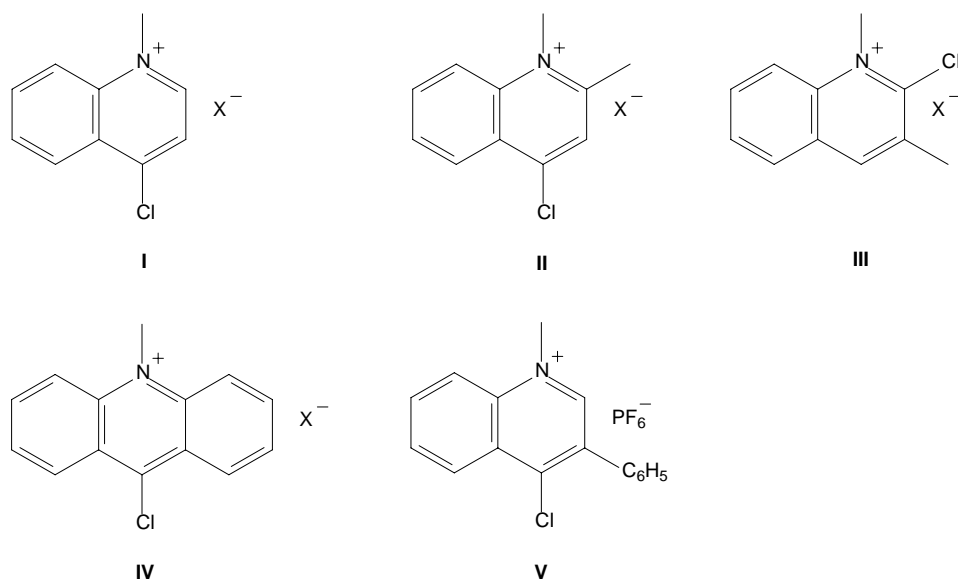
Doelwitte gestel vir hierdie studie

1. Met die huidige studie is die sintese en karakterisering van 'n reeks palladium en nikkel *r*NHC-komplekse beoog. In dié komplekse is die stikstofatoom nodig vir karbeenvorming en stabilisering van die kompleks drie bindings verwyder van die karbeenkoolstofatoom. Daar is beoog om op ligande wat slegs een N-atoom bevat, van die volgende tipes te konsentreer:
 - i. 'n Kinolienderivaat (dus 'n bisikliese aromatiese verbinding) sonder enige substituent.
 - ii. Kinolienderivate met substituent, naamlik metiel- en fenielgroepe. Die fenielgroep behoort die steriese hindering van die ligand te verhoog. Die posisie van die N-atoom relatief tot die karbeenkoolstofatoom kan ook gevarieër word.
 - iii. 'n Akridienderivaat (dus 'n trisikliese aromatiese verbinding) sonder enige substituent. Die steriese hindering van dié ligand behoort ook effens meer te wees as in die geval van die kinolienderivate met 'n metielgroep as substituent.
2. In die voorlopige studie het dit reeds geblyk dat die sintese van nikkel *r*NHC-komplekse sekere probleme oplewer.^{7,32} Verder kon slegs een kristalstruktuur suksesvol bepaal word. Dit was dus dringend noodsaaklik om nie alleen die sintese aan te pas nie, maar ook kristalle te verkry wat eenduidige karakterisering deur kristalstruktuurbevestiging met behulp van X-straalkristallografie moontlik sou maak.

2.2 Resultate en bespreking**2.2.1 Die sintese en spektroskopiese karakterisering van die ligandvoorlopers I - V**

Volgens die metode beskryf deur Stone en medewerkers,¹⁴ is die ligandvoorlopers **I** - **IV** (Skema 2.4) as soute berei deur die alkilerings van die betrokke kinolienderivaat met metieltrifluorometaansulfonaat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) of metieloksoniumtetrafluoroboraat ($[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$). Die alkileringsreaksie is oornag by kamertemperatuur uitgevoer in 'n 3:1 metileenchloried-asetonitrielmengsel. Die produk is geïsoleer deur die oplosmiddel *in vacuo* te verwyder en die residu met THF te was. Die oksoniumsout het in meeste gevalle, selfs by 'n hoër temperatuur en verlengde reaksietyd, nie volledige omsetting van die kinolienderivaat gelewer nie. Deur egter met triflaas te alkileer, kon die ligandvoorlopers met goeie opbrengs (58 - 90%) berei word.

¹⁴ P. J. Fraser, W. R. Roper en F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 760-764.

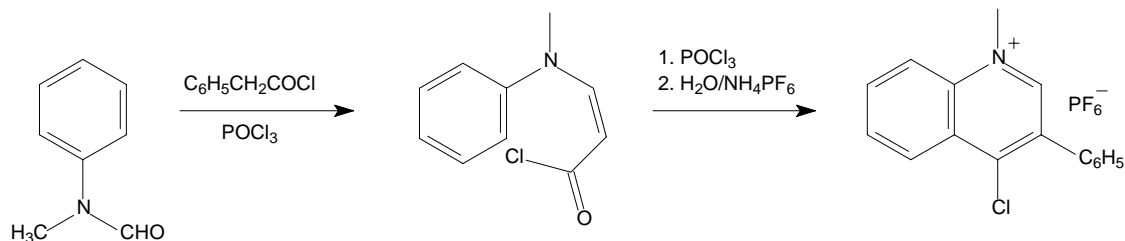


I-IVa X = BF₄

I-IVb X = CF₃SO₃

Skema 2.4 Ligand voorlopers I - V.

Ligandvoorloper V is volgens die metode in die literatuur beskryf deur Meth-Cohn, berei.¹⁵ Volgens dié metode (Skema 2.5) is *N*-metielformanalied en fenielasetielchloried vir twee uur by 80 °C laat reageer in fosforielchloried, waarna die reaksie geblus is deur die mengsel oor ys te giet. Die waterlaag is daarna met diëtieleter gewas, waarna dit met ammoniumheksafluorofosfaat behandel is om die produk met hoë opbrengs te lewer. Die ligandvoorlopers is almal goed oplosbaar in asetonitriël, slegs effens oplosbaar in metileenchloried en THF en glad nie oplosbaar in diëtieleter of pentaan nie.



Skema 2.5 Die sintese van ligandvoorloper V volgens die metode deur Meth-Cohn.

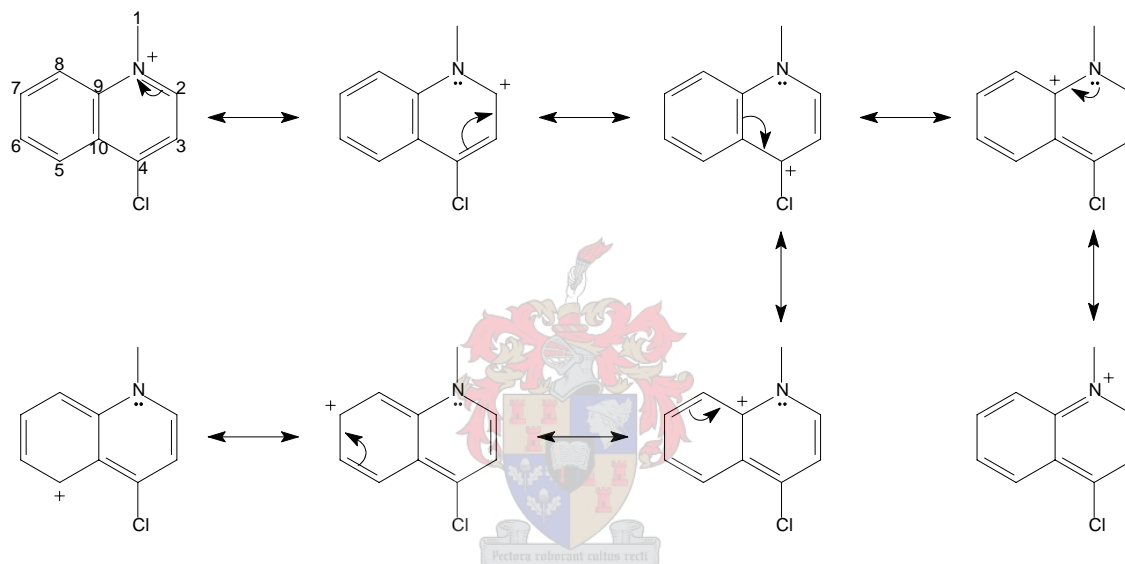
KMR-spektroskopiese analise

Die toekenning van seine is met behulp van *ghsqc* (*gradient heteronuclear single quantum coherence*) en *ghmqc* (*gradient heteronuclear multiple quantum coherence*)

¹⁵ O. Meth-Cohn, *Synthesis*, 1986, **1**, 76-78.

tweedimensionele KMR-tegnieke gedoen. Hierdie toekennings is nog nie van te vore beskryf nie en die spektroskopiese data van die ligandvoorlopers word in die onderstaande paragrawe dus in besonderhede bespreek.

By aromatiese heterosikliese verbindings word die afskerming van die ringkoolstofatome deur die hetero-atoom bepaal.¹⁶ Die ligandvoorloper **I** kan byvoorbeeld voorgestel word deur die resonansstrukture getoon in Skema 2.6. Dit beteken dat die koolstofatome in die α - en γ -posisies, asook protone daaraan gebind, 'n ontskermingseffek as gevolg van die verspreiding van die positiewe lading behoort te ervaar.



Skema 2.6 Die resonansstrukture van ligandvoorloper **I**. Die positiewe lading op die N-atoom kan dus ook op C², C⁴, C⁵, C⁷ en C⁹ voorkom.

Die chemiese verskuiwing van die NMe-koolstofatome sowel as protone, asook dié van die C²Me- en C³Me-groepe stem ooreen met waardes gerapporteer in die literatuur.¹⁷ Die verskil in teenioon maak nie 'n betekenisvolle verskil in die chemiese verskuiwing van die protone en die koolstofatome van die ligandvoorlopers nie.

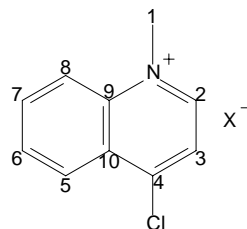
KMR-spektroskopiese analise van **Ia** en **Ib**

Die ¹H- en ¹³C-KMR-spektroskopiese data van die ligandvoorlopers **Ia** en **Ib** is opgesom in Tabel 2.1. H² is die mees ontskermde proton in **Ia** en **Ib** en resoneer as 'n doeblot by δ 9.27

¹⁶ H. Friebolin, in *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 4de uitgawe, 2005, p. 65.

¹⁷ R. M. Silverstein en F. X. Webster, in *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 6de uitgawe, 1998, p. 200-213.

(**Ia**) en δ 9.49 (**Ib**) met koppelingskonstantes van 6.3 Hz en 6.4 Hz onderskeidelik, as gevolg van koppeling met H^3 . Die ontskerming kan toegeskryf word aan die induktiewe effek van die nabygeleë elektronegatiewe N-atoom, asook aan die resonanseffek (Skema 2.6). Behalwe vir H^2 wat verder veldafwaarts resoneer in **Ib** as in **Ia**, maak die verskil in teenioon nie 'n noemenswaardige verskil aan die chemiese verskuiwing van die ander protone in **Ia** en **Ib** nie. H^5 resoneer ook by 'n lae veldsterkte as 'n doeblet met koppelingskonstante van 8.5 Hz, wat dui op koppeling van H^5 met H^6 . Die ontskerming kan weereens toegeskryf word aan die resonanseffek. In beide **Ia** en **Ib** is daar 'n aanduiding van verdere koppeling van H^5 met H^7 , maar die fynstruktuur van die sein is egter in albei gevalle nie onderskeibaar nie. Die chemiese verskuiwings van H^7 en H^8 val saam en gevolglik kon die koppelingskonstante vir die koppeling van H^8 met H^7 nie bereken word nie.



Ia: X = BF₄ **Ib:** X = CF₃SO₃

Tabel 2.1 KMR-data van die ligandvoorlopers **Ia** en **Ib**

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H^2	9.27 (1H, d, $^3J_{H-H} = 6.3$ Hz)	9.49 (1H, d, $^3J_{H-H} = 6.4$ Hz)
H^5	8.61 (1H, d*, $^3J_{H-H} = 8.5$ Hz)	8.63 (1H, d*, $^3J_{H-H} = 8.5$ Hz)
H^7, H^8	8.33 (2H, m)	8.33 (2H, m)
H^3, H^6	8.11 (2H, m)	8.12 (2H, m)
NMe	4.67 (3H, s)	4.72 (3H, s)
¹³C-KMR		
C^4	154.8 (s)	154.9 (s)
C^2	149.9 (s)	150.3 (s)
C^9	139.5 (s)	139.5 (s)
C^7	137.4 (s)	137.4 (s)
C^6	131.7 (s)	131.8 (s)
C^{10}	128.2 (s)	128.3 (s)
C^5	127.3 (s)	127.5 (s)
C^3	123.0 (s)	123.1 (s)
C^8	119.4 (s)	119.3 (s)
NMe	46.3 (s)	46.3 (s)

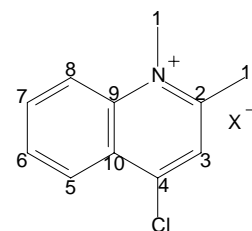
[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

C⁴ is die mees ontskernde koolstofatoom in **Ia** en **Ib** en resoneer as 'n singlet by δ 154.8 en δ 154.9 onderskeidelik in die ¹³C-spektra. Die ontskering is toe te skryf aan die induktiewe effek van die Cl-atoom, sowel as aan die resonanseffek (Skema 2.6). C², C⁹ en C⁷ resoneer ook by 'n lae veldsterkte en die ontskering kan weer toegeskryf word aan die resonanseffek, asook aan die nabyheid van die N-atoom (C² en C⁹). Die chemiese verskuiwing van C⁵ kom, soos verwag, by 'n laer veldsterkte voor as dié van C⁸ en C³, as gevolg van die resonanseffek.

KMR-spektroskopiese analise van **Ila** en **Ilb**

Die ¹H- en ¹³C-KMR-spektroskopiese data van die **Ila** en **Ilb** is opgesom in Tabel 2.2.



Tabel 2.2 KMR-data van die ligandvoorlopers **Ila** en **Ilb**

Ila: X⁻ = BF₄⁻ **Ilb:** X⁻ = CF₃SO₃⁻

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ⁵	8.55 (1H, dd, ³ J _{H-H} = 8.4 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.5 Hz)	8.56 (1H, dd, ³ J _{H-H} = 8.5 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.5 Hz)
H ⁸	8.37 (1H, d*, ³ J _{H-H} = 8.9 Hz)	8.40 (1H, d*, ³ J _{H-H} = 9.1 Hz)
H ⁷	8.26 (1H, m)	8.27 (1H, m)
H ⁶	8.03 (1H, m)	8.04 (1H, m)
H ³	7.95 (1H, s)	7.98 (1H, s)
NMe	4.50 (3H, s)	4.53 (3H, s)
C ² Me	3.11 (3H, s)	3.14 (3H, s)
¹³C-KMR		
C ²	160.3 (s)	160.3 (s)
C ⁴	153.3 (s)	153.3 (s)
C ⁹	140.7 (s)	142.3 (s)
C ⁷	137.1 (s)	137.0 (s)
C ⁶	130.8 (s)	130.7 (s)
C ⁵	127.3 (s)	127.2 (s)
C ¹⁰	126.9 (s)	126.9 (s)
C ³	125.5 (s)	125.5 (s)
C ⁸	119.3 (s)	119.4 (s)
NMe	40.3 (s)	40.5 (s)
C ² Me	23.8 (s)	24.0 (s)

[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

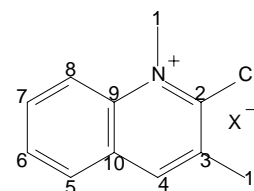
* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

Die mees ontskernde proton, H^5 resoneer by δ 8.55 (**IIa**) en δ 8.56 (**IIb**) onderskeidelik. Die sein is sigbaar as 'n doeblet van doeblette wat daarop dui dat H^5 koppeling met H^6 sowel as H^7 ondervind. Die koppelingskonstantes, getoon in Tabel 2.2, stem ooreen met wat waargeneem is vir **I**. H^8 resoneer as 'n doeblet, ook by 'n lae veldsterkte. 'n Koppelingskonstante van 8.9 Hz en 9.1 Hz, is waargeneem vir dié sein in die spektra van **IIa** en **IIb** onderskeidelik. Die spektra van beide **IIa** en **IIb** dui op 'n verdere koppeling tussen H^8 en H^6 , hoewel die fynstruktuur van die sein in albei gevalle egter nie onderskeibaar is nie. Die ontskering van H^8 is toe te skryf aan die nabyheid van die N-atoom. H^7 resoneer verder veldafwaarts van H^6 en H^3 as gevolg van die resonanseffek wat ook duidelik waarneembaar is in die spektra van **I** (Skema 2.6). Hierdie sein vertoon as 'n multiplet as gevolg van koppeling van H^7 met H^8 sowel as met H^6 , wat in verskillende chemiese omgewings voorkom en dus nie ekwivalent is nie. Dieselfde geld ook vir H^6 .

Die mees ontskernde C-atoom is C^2 wat in beide die ^{13}C -KMR-spektra van **IIa** en **IIb** as 'n singlet by δ 160.3 resoneer. Dit is verder veldafwaarts as wat waargeneem is vir ligandvoorloper **I**, as gevolg van die metielgroep gebind aan C^2 . Die res van die chemiese verskuiwings kom goed ooreen met dié waargeneem vir ligand voorloper **I**.

*KMR-spektroskopiese analise van **IIIa** en **IIIb***

Die ^1H - en ^{13}C -KMR-spektroskopiese data van die ligandvoorlopers **IIIa** en **IIIb** is opgesom in Tabel 2.3. Die mees ontskernde proton is H^4 en resoneer as 'n singlet by δ 8.87 in beide die spektra van **IIIa** en **IIIb**. Die ontskering kan aan die resonanseffek (ook duidelik in die geval van **I**) toegeskryf word (Skema 2.6). H^5 is verder verwyder van die elektronegatiwe Cl-atoom as by die ander ligandvoorlopers en resoneer dus by 'n hoër veldsterkte as waargeneem in die spektra van **I** en **II**. Geen koppelingskonstante vir die koppeling van H^5 met H^6 kon bereken word nie, aangesien die chemiese verskuiwing van H^5 saamval met dié van H^7 . H^8 koppel met H^7 en resoneer as 'n doeblet by δ 8.36 (**IIIa**) en δ 8.38 (**IIIb**) met koppelingskonstantes van 9.0 Hz en 9.1 Hz onderskeidelik. Die waardes stem ooreen met dié wat waargeneem is in die ander ligandvoorlopers. Daar is 'n aanduiding van verdere koppeling van H^8 met H^6 in beide **IIIa** en **IIIb**, hoewel die fyn struktuur nie onderskeibaar is nie. Verder stem die chemiese verskuiwings goed ooreen met dié wat waargeneem is vir die ligandvoorlopers **I** en **II**.

**Tabel 2.3** KMR-data van die ligandvoorlopers **IIIa** en **IIIb****IIIa:** X = BF₄ **IIIb:** X = CF₃SO₃

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ⁴	8.87 (1H, s)	8.87 (1H, s)
H ⁸	8.36 (1H, d*, ³ J _{H-H} = 9.0 Hz)	8.38 (1H, d*, ³ J _{H-H} = 9.1 Hz)
H ⁵ , H ⁷	8.23 (2H, m)	8.23 (2H, m)
H ⁶	7.99 (1H, m)	7.99 (1H, m)
NMe	4.77 (3H, s)	4.79 (3H, s)
C ³ Me	2.78 (3H, s)	2.78 (3H, s)
¹³C-KMR		
C ²	153.8 (s)	152.2 (s)
C ⁴	147.5 (s)	147.5 (s)
C ⁹	140.5 (s)	140.1 (s)
C ⁷	136.6 (s)	136.6 (s)
C ³	133.6 (s)	133.7 (s)
C ⁶	130.9 (s)	130.9 (s)
C ⁵	130.5 (s)	130.5 (s)
C ¹⁰	128.2 (s)	128.2 (s)
C ⁸	119.1 (s)	119.2 (s)
NMe	42.9 (s)	42.9 (s)
C ³ Me	21.0 (s)	21.0 (s)

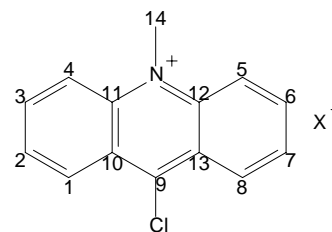
[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

Die mees ontskermde C-atoom is C² en dit resoneer in beide die ¹³C-KMR-spektra van **IIIa** en **IIIb** as 'n singlet by δ 153.8. Die chemiese verskuiwing van C³ is verder veldafwaarts as wat waargeneem is vir die ligandvoorlopers **I** en **II**, as gevolg van die metielgroep daaraan gebind. Die res van die chemiese verskuiwings stem goed ooreen met dié wat waargeneem is vir die ligandvoorlopers **I** en **II**.

KMR-spektroskopiese analise van **IVa** en **IVb**

Die ¹H- en ¹³C-KMR-spektroskopiese data van die ligandvoorlopers **IVa** en **IVb** is opgesom in Tabel 2.4. As gevolg van die simmetrie van die molekule, is H¹ en H⁸ ekwivalent in hul chemiese verskuiwing. Dit geld ook vir H² en H⁷, H³ en H⁶, H⁴ en H⁵, asook die



Tabel 2.4 Die KMR-data van die ligandvoorlopers **IVa** en **IVb**

IVa: X = BF₄ **IVb:** X = CF₃SO₃

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ¹ , H ⁸	8.91 (2H, dd, ³ J _{H-H} = 8.7 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.0 Hz)	8.90 (2H, d*, ³ J = 8.8 Hz)
H ⁴ , H ⁵	8.65 (2H, d, ³ J _{H-H} = 9.1 Hz)	8.67 (2H, d, J = 9.1 Hz)
H ³ , H ⁶	8.49 (2H, m)	8.48 (2H, m)
H ² , H ⁷	8.10 (2H, m)	8.08 (2H, m)
NMe	4.93 (3H, s)	4.95 (3H, s)
¹³C-KMR		
C ⁹	156.5 (s)	156.4 (s)
C ¹¹	141.9 (s)	141.9 (s)
C ³ , C ⁶	140.3 (s)	140.3 (s)
C ² , C ⁷	129.7 (s)	129.7 (s)
C ¹ , C ⁸	128.2 (s)	128.2 (s)
C ¹⁰	125.3 (s)	125.4 (s)
C ⁴ , C ⁵	119.2 (s)	119.3 (s)
NMe	39.7 (s)	39.8 (s)

δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, nl. CD₂Cl₂

* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

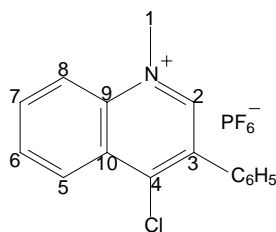
ooreenstemmende koolstofatome. Die ligandvoorloper **IV** besit soortgelyke resonansstrukture as die ander ligandvoorlopers (Skema 2.6). H¹ en H³ ervaar dus ontskerming as gevolg van die resonanseffek. Die proton in **IVa** en **IVb** wat by die laagste veldsterkte resoneer (δ 8.91 en δ 8.90 onderskeidelik), is dan ook H¹ wat verder ook ontskerming ervaar as gevolg van die induktiewe effek van die nabygeleë Cl-atoom. Die sein is sigbaar as 'n doeblet van doebllette wat daarop dui dat H¹ koppeling met H² sowel as H³ ondervind. Die ³J- koppelingkonstante (8.7 Hz in **IVa** en 8.8 Hz in **IVb**) is effens groter as waargeneem in die spektra van **I** en **II**, terwyl die ⁴J- koppelingkonstante (1.0 Hz in **IVa**) effens kleiner is as dié van die ander ligandvoorlopers. H⁴ resoneer ook by 'n lae veldsterkte as gevolg van ontskerming deur die N-atoom. Die sein vertoon as 'n doeblet met 'n koppelingskonstante van 9.1 Hz in die spektra van beide **IVa** en **IVb**, wat ooreenstem met wat waargeneem is by die ander ligandvoorlopers. H³ resoneer by 'n laer veldsterkte as H² as gevolg van die resonanseffek. Die protone van die

NMe-groep resoneer effens verder veldafwaarts as in die geval van die ander ligandvoorlopers (δ 4.93 en δ 4.95 in **IVa** en **IVb** onderskeidelik).

Die mees ontskermde C-atoom is C⁹ en dit resoneer as 'n singlet by δ 156.5 en δ 156.4 onderskeidelik in die ¹³C-KMR-spektra van **IVa** en **IVb**. C¹¹ en C³ resoneer verder veldafwaarts as C² en C⁴ as gevolg van die resonanseffek. C¹¹ ervaar verder ontskerming van die N-atoom. Die chemiese verskuiwings kom goed ooreen met dié wat waargeneem is vir die ligandvoorlopers **I**, **II** en **III**.

KMR-spektroskopiese analise van V

Die ¹H-KMR-data (eksperimente uitgevoer in CF₃COOD) van die ligandvoorloper **V** is gerapporteer deur Meth-Cohn.¹⁵ Die ¹³C-chemiese verskuiwings is egter nie verskaf nie en as gevolg van lae resolusie van die KMR-spektrum is die ¹H-seine onvolledig toegeken. Met die huidige studie is die ¹H-, sowel as ¹³C-chemiese verskuiwings volledig bepaal en is alle seine toegeken met behulp van tweedimensionele KMR-tegnieke. Die ¹H- en ¹³C-KMR-spektroskopiese data van die ligand **V** word volledig weergegee in Tabel 2.5. Die mees ontskermde proton in **V** is, soos wat waargeneem is in die spektrum van **I**, H² en dit resoneer by δ 9.11 as 'n singlet. Die ontskerming is toe te skryf aan die resonanseffek (Skema 2.6) sowel as die elektronegatiwiteit van die nabygeleë N-atoom. H⁵ ondervind koppeling met H⁶, H⁷ en die sein toon selfs die ⁵J-koppeling met H⁸. Die doeblet van doeblet van doeblette toon koppelingskonstantes van 8.5 Hz, 1.5 Hz en 0.6 Hz wat presies ooreenkom met dit wat waargeneem is vir H⁵ in die spektra van **I** en **II**. H⁸ ondervind koppeling met H⁷ met 'n koppelingskonstante van 8.0 Hz. Daar is 'n aanduiding in die sein van verdere koppeling van H⁸ met H⁶, hoewel die fynstruktuur nie goed onderskeibaar is nie. Die koppelingskonstante is kleiner as wat waargeneem is vir die ander ligandvoorlopers. Die fenieleringprotone resoneer almal as 'n multiplet by δ 7.65, wat integreer vir 5 protone. Die NMe-protone resoneer by δ 4.56 as 'n singlet. Die chemiese verskuiwings kom goed ooreen met dié wat waargeneem is vir die ligandvoorlopers **I** en **II**. Behalwe vir die toekenning van H⁵ en H⁸ kom die data ook goed ooreen met wat gerapporteer is deur Meth-Cohn,¹⁵ alhoewel 'n ander oplosmiddel gebruik is (CD₃CN) in die huidige KMR-eksperimente. Tweedimensionele KMR-tegnieke (*ghsqc* en *ghmqc*) gebruik in die huidige studie het sonder twyfel bewys dat H⁵ by δ 8.71 en H⁸ by δ 8.40 resoneer.



Tabel 2.5 Die KMR-data van die ligandvoorloper **V**

Toekenning	δ / dpm [#]
¹H-KMR	
H ²	9.11 (1H, s)
H ⁵	8.71 (1H, ddd, ³ J _{H-H} = 8.5 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.5 Hz, ⁵ J _{H-H} = 0.6 Hz)
H ⁸	8.40 (1H, d*, ³ J _{H-H} = 8.0 Hz)
H ⁷	8.32 (1H, m)
H ⁶	8.16 (1H, m)
Ph	7.65 (5H, m)
NMe	4.56 (3H, s)
¹³C-KMR	
C ⁴	151.9 (s)
C ²	150.9 (s)
C ⁹	139.0 (s)
C ⁷	137.0 (s)
C ¹¹ /C ³	135.4 (s)
C ³ /C ¹¹	133.6 (s)
C ⁶	132.6 (s)
Ph	131.0 (s)
Ph	130.7 (s)
Ph	130.0 (s)
C ¹⁰	129.0 (s)
Ph	128.7 (s)
Ph	128.4 (s)
C ⁵	128.0 (s)
C ⁸	120.2 (s)
NMe	46.4 (s)
³¹P-KMR	
PF ₆ ⁻	-142.59 (septet, ¹ J _{F-P} = 706.7 Hz)

[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, nl. CD₃CN

* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

Die ¹³C-chemiese verskuiwings kom baie goed ooreen met dié wat waargeneem is vir die ligandvoorloper **I**. C³ resoneer egter verder veldafwaarts as waargeneem in die spektra van **I**,

by δ 133.6 as gevolg van die anisotropiese effek van die aromatiese ring wat daaraan gebind is.

Massaspektrometriese analise

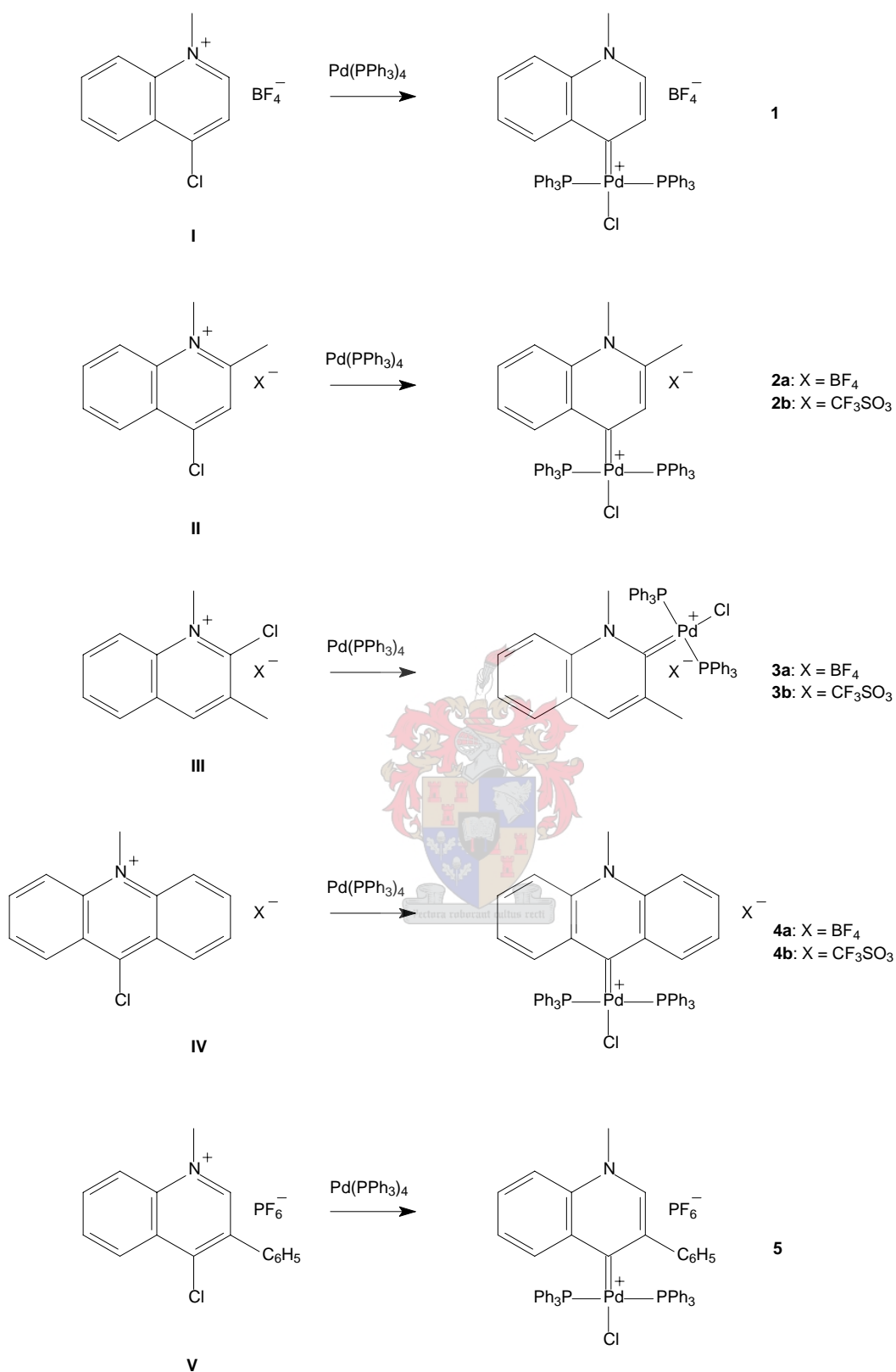
Die FAB-massaspektrometriese data van die ligand voorlopers **I** - **V** is opgesom in Tabel 2.6. Die kation van die verbinding word waargeneem vir al die ligandvoorlopers. Geen verdere fragmentasie is sigbaar in die FAB massaspektra nie. Die piek met die hoogste m/z -waarde is in alle gevalle ook die basispiek.

Tabel 2.6 Massaspektrometriese data van die ligandvoorlopers **I** - **V**

Ligand	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
Ia	178	100	$[M - BF_4]^+$
Ib	178	100	$[M - CF_3SO_3]^+$
IIa	192	92	$[M - BF_4]^+$
IIb	192	100	$[M - CF_3SO_3]^+$
IIIa	192	100	$[M - BF_4]^+$
IIIb	192	100	$[M - CF_3SO_3]^+$
IVa	228	60	$[M - BF_4]^+$
IVb	228	100	$[M - CF_3SO_3]^+$
V	254	100	$[M - PF_6]^+$

2.2.2 Die sintese en spektroskopiese karakterisering van die palladiumkomplekse **1** - **5**

Kationiese N-heterosikliese karbeenkomplekse van palladium is berei deur die oksidatiewe addisie van die kinoliniumsoute **I** - **V** aan $Pd(PPh_3)_4$ (Skema 2.7). Sommige van die reaksies is uitgevoer deur die ligandvoorloper en $Pd(PPh_3)_4$ oornag by 60 °C in toluen te laat reageer, terwyl ander selfs by kamertemperatuur hoë opbrengste gelewer het. Die produk het 'n kleurlose (komplekse **1** - **3** en **5**) of geel (kompleks **4**) presipitaat gevorm en is geïsoleer deur filtrasie oor voorafgedroogde selliet. Die suiwer produk is verkry deur herkristallisering



Skema 2.7 Die sintese van die palladiumkomplekse 1 - 5.

vanuit metileenchloried of asetonitriël. Al die bereide komplekse, behalwe kompleks **3**, besit N-heterosikliese karbeenligande met 'n verwyderde stikstofatoom. Die bonkigheid van die karbeenligande in komplekse **4** en **5**, is effens groter as in komplekse **1** - **3**. Die komplekse is in die algemeen goed oplosbaar in metileenchloried en redelik oplosbaar in asetonitriël. Die KMR-spektroskopiese- en massaspektrometriese analyses asook die kristallografiese struktuurbevestigings van die komplekse, word in die onderstaande paragrawe bespreek.

KMR-spektroskopiese analise

Die toekenning van seine is gemaak met behulp van *ghsqr* (*gradient heteronuclear single quantum coherence*) en *ghmqc* (*gradient heteronuclear multiple quantum coherence*) tweedimensionele KMR-tegnieke.

Oor die algemeen resoneer die karbeenkoolstofatome in die gebied δ 203.3 - 217.4 as triplete met koppelingskonstantes van ongeveer 5 Hz as gevolg van koppeling met ekwivalente P-atome, wat dui op 'n *trans*-rangskikking van die PPh₃-ligande. Die verskuiwings is soortgelyk aan die waardes gerapporteer vir diaminokarbeenkomplekse van palladium.¹¹ Die P-atome van al die komplekse, behalwe kompleks **5**, resoneer as 'n singlet (δ 21.0 - 23.9) wat 'n verdere aanduiding is van 'n *trans*-rangskikking van die PPh₃-ligande. Die fosforatome in kompleks **5** resoneer as doeblende in die ³¹P-KMR-spektrum wat dui op 'n ongewone *cis*-rangskikking van die PPh₃-ligande. Kompleks **5** is die enigste kompleks in die reeks wat 'n *cis*-rangskikking van die PPh₃-ligande toon.

Die PPh₃-protone resoneer in die ¹H-KMR-spektra in die gebied δ 7.15 - 7.53 as breë multiplende as gevolg van proton-fosforkoppeling. Dit stem ooreen met waardes gerapporteer in die literatuur.^{5,10,11} In die ¹³C-KMR-spektra resoneer die PPh₃ *orto*-, *meta*- en *ipso*-koolstofatome as tripleteagtige multiplende by δ 134 - 135, δ 128 - 129 en δ 129 - 130 onderskeidelik. Die *para*-koolstofatome resoneer as singlette by δ 131 - 132. Die tweede-orde splitsingspatrone is toe te skryf daaraan dat die koolstofatome van die fenielringe nie magneties ekwivalent is nie. Dus koppel die kerne nie eenders met 'n ander kern (die P-atoom) in dieselfde spinstelsel nie en het in dié geval 'n AXX' spinstelsel tot gevolg.^{16,17,18}

¹⁸ H. Günther, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1972, **11**, 861-948.

'n Paar basiese verskille bestaan tussen ^1H - en ^{13}C -KMR-spektroskopie. Een daarvan behels die komponente wat die totale chemiese verskuiwing (σ) bepaal.^{16,19} Benewens die bydrae van die anisotropiese effek van aangrensende groepe (σ_{N}), is daar ook 'n diamagnetiese bydrae (σ_{dia}) en 'n paramagnetiese bydrae (σ_{para}) tot die totale chemiese verskuiwing:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \dots$$

Die parameter, σ_{para} , speel nie 'n groot rol in ^1H -KMR-spektroskopie nie, maar wel in ^{13}C -KMR chemiese verskuiwings. Dit veroorsaak dat laasgenoemde in die ^{13}C -KMR-spektrum nie noodwendig die ontskerming ervaar deur die protone (sigbaar in die ^1H -KMR-spektrum) reflekteer nie.

Hierdie verskynsel was alreeds sigbaar in die KMR-spektra van die ligandvoorlopers. By voorbeeld in die geval van ligandvoorloper **II**, resoneer H^5 in die ^1H -KMR-spektrum die verste veldafwaarts van die protone terwyl C^5 in die ^{13}C -KMR-spektrum glad nie dieselfde mate van ontskerming toon nie. Met die uitsondering van H^5 in komplekse **1** - **3** en **5** en H^1 in **4**, toon al die protone 'n veldopwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende seine van die ligandvoorlopers. Die rede vir die veldopwaartse verskuiwing in die ^1H -KMR-spektra, is dat palladium en platinum $\text{MCl}(\text{PR}_3)_2$ -groepe as sterk elektrondonors (deur resonans- en induktiewe effekte) teenoor aromatiese ringe optree.²⁰ Al die koolstofseine toon egter nie 'n veldopwaartse verskuiwing in die ^{13}C -spektra nie.

Behalwe vir die karbeenkoolstofatome wat 'n aansienlike veldafwaartse verskuiwing (~ 50 dpm) relatief tot die ooreenstemmende seine van die ligandvoorlopers toon, toon C^3 , C^5 en C^{10} in die meeste gevalle ook 'n veldafwaartse verskuiwing na kompleksvorming. Dié verskynsel kan verklaar word deurdat dat die positiewe lading na kompleksvorming waarskynlik grootendeels op die metaal voorkom en nie op die N-atoom soos in die ligandvoorlopers nie. Die resonanseffek, sowel as die induktiewe effek as gevolg van die N-atoom is dus minder prominent in die komplekse as in die ligandvoorlopers.

¹⁹ J. A. Iggo, in *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1999, p. 18-19.

²⁰ G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 704-708; G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2360-2366.

Die NMe-, C²Me- en C³Me- proton en koolstof chemiese verskuiwings stem ooreen met die waardes gerapporteer is in die literatuur in verband met NHC-komplekse van palladium.^{5,21} Die triflaatkoolstofatoom resoneer in die ¹³C-KMR-spektra by δ 121.4 met 'n koppelingskonstante van \sim 321 Hz. Die verskil t.o.v. teenioon veroorsaak nie 'n betekenisvolle verskil aan die proton en koolstof chemiese verskuiwings van die komplekse nie. Unieke eienskappe van die KMR-spektra van elke kompleks word vervolgens bespreek.

KMR-spektroskopiese analise van 1

Die ¹H-, ¹³C- en ³¹P-KMR-spektroskopiese data van kompleks **1** is opgesom in Tabel 2.7. H⁵ toon 'n klein (0.21 dpm) veldafwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in **I** en resoneer by δ 8.82. Die sein vertoon as 'n doeblet van doeblette met koppelingskonstantes van 8.1 Hz en 1.2 Hz onderskeidelik vir koppeling met H⁶ en H⁷. H² koppel met H³ met 'n koppelingskonstante van 6.0 Hz. Geen koppelingskonstante vir koppeling van H⁸ met H⁷ kon bereken word nie, omdat die chemiese verskuiwing van H⁸ en die van die PPh₃-protone saamval en as 'n multiplet vertoon.

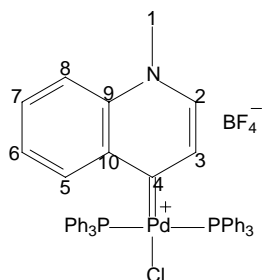
Die karbeenkoolstofatoom, C⁴, resoneer by δ 206.1. Dit is 51.3 dpm veldafwaarts van die C⁴ sein in die ligand voorloper, **I**. Behalwe vir C¹⁰ wat effens veldafwaarts (7.8 dpm) resoneer, toon die res van die seine 'n effense veldopwaartse verskuiwing in vergelyking met die ooreenstemmende seine in **I**. C¹⁰ se veldafwaartse verskuiwing kan verklaar word deur die ontskerming deur die positiewe lading wat waarskynlik hoofsaaklik op die nabygeleë metaal voorkom. C³ resoneer as 'n triplet met 'n koppelingkonstante van 3.9 Hz as gevolg van koppeling met die ekwivalente P-atome.

Die P-atome resoneer by δ 23.31 as 'n singlet wat dui op ekwivalensie van die atome en 'n *trans*-rangskikking van die PPh₃-ligande teenoor mekaar. Die *trans*-rangskikking van die PPh₃-ligande is bevestig deur die strukturebepaling van **1**.

KMR-spektroskopiese analise van 2a en 2b

Die ¹H-, ¹³C- en ³¹P-KMR-spektroskopiese data van komplekse **2a** en **2b** is opgesom in Tabel 2.8.

²¹ B. Crociani, F. D. Bianca, A. Gioenco en A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **251**, 393-411.



Tabel 2.7 KMR-data van kompleks **1**

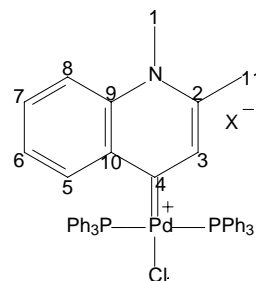
Toekenning	δ / dpm [#]
¹H-KMR	
H ⁵	8.82 (1H, dd, ³ J _{H-H} = 8.1 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.2 Hz)
H ⁷	7.77 (1H, m)
H ²	7.68 (1H, d, ³ J _{H-H} = 6.0 Hz)
H ³ , H ⁶	7.59 (2H, m)
Ph, H ⁸	7.53 (13H, m)
Ph	7.37 (6H, m), 7.24 (12H, m)
NMe	4.01 (3H, s)
¹³C-KMR	
C ⁴	206.1 (s*)
C ²	140.8 (s)
C ¹⁰	136.0 (s)
C ⁵	135.5 (s)
C ⁷ , C ⁹ , Ph _{ortho}	134.7 (m)
Ph _{para}	131.3 (s)
C ³	130.1 (t, ³ J _{P-C} = 3.9 Hz)
Ph _{ipso}	129.4 (m)
Ph _{meta}	128.6 (m)
C ⁶	128.4 (s)
C ⁸	117.8 (s)
NMe	43.4 (s)
³¹P KMR	
PPh ₃	23.31 (s)

δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelperskuiwing, CD₂Cl₂

* Lae intensiteit verhinder waarneming van ²J-koppeling.

H⁵ toon weereens 'n klein (0.26 dpm) veldafwaartse verskuiwing en resoneer as 'n doeblet van doeblette in **2a** en **2b**, onderskeidelik by δ 8.31 en δ 8.82 as gevolg van koppeling van H⁵ met H⁶ asook H⁷. Die koppelingskonstantes word in Tabel 2.8 getoon en stem ooreen met wat waargeneem is vir H⁵ in kompleks **1**. H⁸ toon koppeling met H⁷ met 'n koppelingkonstante

van 8.7 Hz in **2a** en 8.5 Hz in **2b** onderskeidelik. Die chemiese verskuiwing van H⁶ val saam met dié van die PPh₃-protone. H³ resoneer as 'n singlet by δ 7.21.

Tabel 2.8 KMR-data van komplekse **2a** en **2b**2a: X = BF₄ 2b: X = CF₃SO₃

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ⁵	8.81 (1H, dd, ³ J _{H-H} = 8.1 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.5 Hz)	8.82 (1H, dd, ³ J _{H-H} = 8.3 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.3 Hz)
H ⁷	7.77 (1H, m)	7.79 (1H, m)
H ⁸	7.66 (1H, d, ³ J _{H-H} = 8.7 Hz)	7.70 (1H, d, ³ J _{H-H} = 8.5 Hz)
H ⁶ , Ph	7.51 (13H, m)	7.52 (13H, m)
Ph	7.39 (6H, m), 7.25 (12H, m)	7.40 (6H, m), 7.26 (12H, m)
H ³	7.21 (1H, s)	7.23 (1H, s)
NMe	3.86 (3H, s)	3.88 (3H, s)
C ² Me	2.29 (3H, s)	3.31 (3H, s)
¹³C-KMR		
C ⁴	204.7 (t, ² J _{P-C} = 5.5 Hz)	204.5 (t, ² J _{P-C} = 5.6 Hz)
C ⁹	150.0 (s)	149.7 (s)
C ²	135.9 (s)	135.6 (s)
C ⁵	135.1 (s)	134.8 9(s)
C ¹⁰	134.9 (t, ³ J _{P-H} = 2.3 Hz)	134.6 (t, ³ J _{P-H} = 2.2 Hz)
C ⁷	134.7 (s)	134.5 (s)
Ph _{orto}	134.6 (m)	134.3 (m)
C ³	132.9 (t, ³ J _{P-H} = 4.0 Hz)	132.6 (t, ³ J _{P-H} = 4.0 Hz)
Ph _{para}	131.3 (s)	131.0 (s)
Ph _{ipso}	129.4 (m)	129.2 (m)
Ph _{meta}	128.6 (m)	128.3 (m)
C ⁶	127.8 (s)	127.5 (s)
CF ₃ SO ₃ ⁻	-	121.4 (k, ¹ J _{F-C} = 321.2 Hz)
C ⁸	117.8 (s)	117.5 (s)
NMe	37.6 (s)	37.5 (s)
C ² Me	22.4 (s)	22.2 (s)
³¹P-KMR		
PPh ₃	23.76 (s)	23.68 (s)

δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

Die karbeenkoolstofatoom, C^4 , resoneer in **2a** en **2b** onderskeidelik by δ 204.7 en δ 204.5, met koolstof-fosfor koppelingskonstantes van 5.5 Hz en 5.6 Hz. C^{10} ondervind koppeling met die ekwivalente P-atome en resoneer as 'n triplet in **2a** en **2b** by δ 134.9 en δ 134.6 met koppelingskonstantes van 5.5 Hz en 5.6 Hz onderskeidelik. C^3 resoneer ook as 'n triplet met 'n koppelingskonstante van 4.0 Hz in beide **2a** en **2b**. C^9 resoneer in **2a** en **2b** onderskeidelik by δ 150.0 en δ 149.7. Behalwe vir C^9 , stem die res van die chemiese verskuiwings goed ooreen met dié wat waargeneem is vir kompleks **1**.

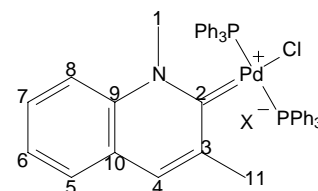
Die P-atome resoneer as 'n singlet (by δ 23.76 in **2a** en 23.68 in **2b**) wat weereens dui op ekwivalensie van dié atome en 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande teenoor mekaar.

KMR-spektroskopiese analise van 3a en 3b

Die 1H -, ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektroskopiese data van komplekse **3a** en **3b** is opgesom in Tabel 2.9. Die chemiese verskuiwing van al die protone val saam met dié van die PPh_3 -protone en vertoon saam as 'n multiplet by δ 7.49.

Die karbeenkoolstofatoom resoneer onderskeidelik in die spektra van **3a** en **3b** by δ 203.3 en δ 203.1 as 'n triplet met 'n koppelingskonstante van 4.3 Hz. Die koppelingskonstante is kleiner as waargeneem vir kompleks **2**. C^5 is in **3a** en **3b** verder verwyder van die metaal as in die ander komplekse en resoneer veldopwaarts relatief tot die sein vir die ooreenstemmende koolstofatoom in komplekse **1** en **2**. In teenstelling met wat waargeneem is in die ander palladiumkomplekse, resoneer die NMe-koolstof, asook die metielkoolstof gebind aan C^3 veldafwaarts relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper.

Uit die ^{31}P -spektra van komplekse **3a** en **3b** was dit duidelik dat die komplekse as *cis-trans* isomere voorkom in oplossing. Fürstner en medewerkers¹¹ het vermeld dat die oksidatiewe addisie van 'n imidasoliumsout aan $Pd(PPh_3)_4$ aanvanklik die *cis*-isomeer as kinetiese produk lewer, wat daarna isomeriseer na die *trans*-isomeer (termodinamiese produk) wat stabiel is. In **3b** het die fosforatome van die *cis*-isomeer as twee doeblette by δ 30.12 en δ 19.23 geresoneer, terwyl die *trans*-isomeer 'n singlet by δ 21.02 lewer. Die koppelingskonstantes vir die *cis*-isomeer was 28.4 Hz en 29.6 Hz. Die verhouding waarin die isomere voorgekom het, het met tyd gewissel tot uiteindelik slegs die *trans*-isomeer teenwoordig was. Presies dieselfde is waargeneem vir **3a**. Nadat die komplekse vir 'n aantal dae in CD_2Cl_2 -oplossing was het die fosforatome, soos in kompleks **1**, **2a** en **2b** as 'n singlet (by δ 21.03 in **3a** en 21.49 in **3b**) geresoneer. Die kristal- en molekulêre struktuur van albei isomere is bepaal.

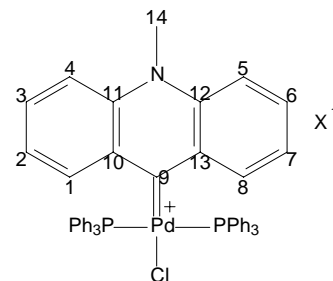
**Tabel 2.9** KMR-data van komplekse **3a** en **3b****3a:** X = BF₄ **3b:** X = CF₃SO₃

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ⁴ , H ⁵ , H ⁶ , H ⁷ , H ⁸ , Ph	7.49 (35H, m)	7.50 (35H, m)
NMe	4.40 (3H, s)	4.41 (3H, s)
C ³ Me	2.63 (3H, s)	2.63 (3H, s)
¹³C-KMR		
C ²	203.3 (t, ² J _{P-C} = 4.3 Hz)	203.1 (t, ² J _{P-C} = 4.3 Hz)
C ⁹	139.1 (s)	139.1 (s)
C ³	138.9 (s)	138.8 (s)
C ⁴	137.0 (s)	137.9 (s)
Ph _{orto}	134.2 (m)	134.2 (m)
C ⁵	132.5 (s)	132.5 (s)
Ph _{para}	131.8 (s)	131.8 (s)
Ph _{ipso} , Ph _{meta}	129.1 (m)	129.0 (m)
C ⁷	128.8 (s)	128.7 (s)
C ⁶	128.5 (s)	128.4 (s)
C ¹⁰	127.3 (s)	127.3 (s)
C ⁸	116.4 (s)	116.5 (s)
CF ₃ SO ₃ ⁻		121.4 (k, ¹ J _{F-C} = 321.8 Hz)
NMe	49.7 (s)	49.7 (s)
C ³ Me	24.6 (s)	24.6 (s)
³¹P-KMR		
PPh ₃	21.03 (s)	21.49 (s)

[#] δ gerapporteerd relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂**KMR-spektroskopiese analise van 4a en 4b**

Die ¹H-, ¹³C- en ³¹P-KMR-spektroskopiese data van komplekse **4a** en **4b** is opgesom in Tabel 2.10. Soos vir die ligandvoorloper (**IV**) is die atome aan die een helfte van die molekulêre chemies ekwivalent aan dié van die ander helfte as gevolg van die simmetrie van die molekulêre. H¹ toon 'n klein ($\Delta\delta$ 0.35) veldafwaartse verskuiwing en resoneer die verste veldafwaarts in die spektra van **4a** en **4b** onderskeidelik by δ 9.26 en δ 9.24. Vanweë koppeling van H¹ met H² sowel as met H³, vertoon die sein as 'n doeblet van doeblette. Die koppelingkonstantes word in Tabel 2.10 getoon en blyk vergelykbaar te wees met dié

waargeneem vir H⁵ in die ander komplekse. H⁴ toon koppeling met H³ met koppelingskonstantes van 9.1 Hz in **4a** en 8.9 Hz in **4b**. Die koppelingskonstantes is effens groter in vergelyking met dié wat waargeneem is vir H⁸ in kompleks **2**.



Tabel 2.10 KMR-data van komplekse **4a** en **4b**

4a: X = BF₄ **4b**: X = CF₃SO₃

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ¹ , H ⁸	9.26 (2H, dd, ³ J _{H-H} = 8.4 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.3 Hz)	9.24 (2H, dd, ³ J _{H-H} = 8.4 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.3 Hz)
H ³ , H ⁶	7.95 (2H, m)	7.97 (2H, m)
H ⁴ , H ⁵	7.83 (2H, d, ³ J _{H-H} = 9.1 Hz)	7.87 (2H, d, ³ J _{H-H} = 8.9 Hz)
H ² , H ⁷	7.57 (2H, m)	7.55 (2H, m)
Ph	7.39 (12H, m), 7.32 (6H, m), 7.15 (12H, m)	7.41 (12H, m), 7.32 (6H, m), 7.13 (12H, m)
NMe	4.12 (s)	4.22 (s)
¹³C-KMR		
C ⁹	217.4 (t, ² J _{P-C} = 5.0 Hz)	218.5 (t, ² J _{P-C} = 5.2 Hz)
C ³ , C ⁶	138.3 (s)	138.1 (s)
C ¹ , C ⁸	137.3 (s)	136.7 (s)
C ¹¹ , C ¹²	136.9 (s)	136.3 (s)
Ph _{orto}	134.8 (m)	134.3 (m)
C ¹⁰ , C ¹³	133.8 (t, ³ J _{P-C} = 2.4 Hz)	133.5 (s)
Ph _{para}	131.7 (s)	131.3 (s)
Ph _{ipso}	129.5 (m)	129.1 (m)
Ph _{meta}	128.9 (m)	128.5 (m)
C ² , C ⁷	126.6 (s)	126.1 (s)
C ⁴ , C ⁵	118.3 (s*)	117.7 (s)
NMe	37.0 (s)	36.9 (s)
³¹P-KMR		
PPh ₃	23.91 (s)	22.54 (s)

[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂ vir **4b** en CD₃CN vir **4a**

* Die piek is nie sigbaar onder die asetonitriël oplosmiddelpiek nie

Die karbeenkoolstofatoom, C^9 , resoneer onderskeidelik in die spektra van **3a** en **3b** by δ 217.4 en δ 218.5 as triplette met koppelingskonstantes van 5.0 Hz en 5.2 Hz. Die veldafwaartse verskuiwing (60.9 dpm in **4a** en 62.1 dpm in **4b**) van die karbeenkoolstofatoom relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper is aansienlik groter as in die ander komplekse (ongeveer 50 dpm). Behalwe vir die karbeenkoolstofatoom, C^1 en C^{10} toon al die ^{13}C -KMR-seine 'n veldopwaartse verskuiwing in vergelyking met die ooreenstemmende seine in die ligandvoorloper. C^1 en C^{10} ondervind waarskynlik groter ontskerming na kompleksvorming as gevolg van die positiewe lading wat na waarskynlik grootendeels op die metaal voorkom. C^{10} resoneer as 'n triplet by δ 133.8 in **4a** met 'n koppelingskonstante van 2.4 Hz vanweë koppeling met die ekwivalente P-atome. Die waarde stem ooreen met dié van C^{10} in komplekse **2a** en **2b**.

Die P-atome resoneer as 'n singlet (by δ 23.91 in **4a** en 22.54 in **4b**) wat weereens dui op ekwivalensie van die atome en 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande teenoor mekaar. Die *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande is bevestig deur die strukturbepaling van **4a**.

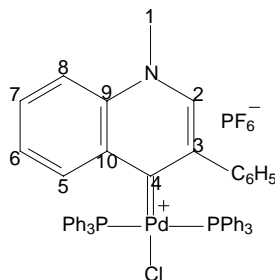
KMR-spektroskopiese analise van **5**

Die 1H -, ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektroskopiese data van kompleks **5** is opgesom in Tabel 2.11. H^5 en die fenieleringprotone toon 'n veldafwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper. H^5 resoneer die verste veldafwaarts by δ 9.71. Die fynstruktuur van die sein was nie goed onderskeibaar nie en akkurate koppelingskonstantes kon dus nie bereken word nie. Die seine van H^6 en H^7 , soos in die geval van H^2 en H^8 , val saam as 'n multiplet. Die fenieleringprotone resoneer anders as in die ligandvoorloper, nie as 'n enkele multiplet nie, maar eerder as drie multiplette waarvan twee saamval met die seine van H^6 en H^8 en die PPh_3 -protone.

Die karbeenkoolstofatoom resoneer by δ 205.7. Die veldafwaartse verskuiwing van 53.8 dpm stem ooreen met wat waargeneem is vir komplekse **1**, **2a**, **2b**, **3a** en **3b**. Verder resoneer C^3 , C^{10} en C^5 ook veldafwaarts in vergelyking met die ooreenstemmende seine in die ligandvoorloper. Die chemiese verskuiwing van al die koolstofatome stem baie goed ooreen met dié van kompleks **1**.

Die fosforatome resoneer as twee doebllette by δ 32.34 en δ 17.22 met koppelingskonstantes van 29.6 Hz en 30.9 Hz onderskeidelik. Dit dui op 'n *cis*-rangskikking van die PPh_3 -ligande.

Die chemiese verskuiwing en koppelingskonstantes stem ooreen met dié waargeneem vir die *cis*-isomeer van kompleks **3b**. Die *cis*-rangskikking van die PPh₃-ligande is bevestig deur die strukturbepaling van **5**. Die PF₆⁻ teenioon resoneer in die ³¹P-KMR-spektrum as 'n septet by δ-143.87, met 'n fosfor-fluoor koppelingskonstante van 710.5 Hz.



Tabel 2.11 KMR-data van kompleks **5**

Toekenning	δ / dpm [#]
¹H-KMR	
H ⁵	9.71 (1H, m [*])
H ⁶ , H ⁷ , Ph	8.05 (4H, m)
H ² , H ⁸	7.87 (2H, m)
Ph	7.74 (2H, m), 7.34 (31H, m)
NMe	4.20 (s)
¹³C-KMR	
C ⁴	205.7 (s [*])
C ²	141.5(s)
C ¹⁰	140.8 (s)
C ³	139.5 (s)
C ⁵	137.1 (s)
Ph _{orto}	134.7 (m)
C ⁷ , C ⁹	134.5 (m)
Ph _{para} , Ph	131.6 (s), 131.3 (s), 130.8 (s), 130.5 (s), 130.1 (s), 129.5 (s), 129.4 (s)
Ph _{meta} , Ph _{ipso}	128.6 (m)
C ⁶	128.5 (s)
C ⁸	117.5 (s)
NMe	44.1 (s)
³¹P-KMR	
PPh ₃	32.34 (d, ² J _{P-P} = 29.6 Hz) 17.22 (d, ² J _{P-P} = 30.9 Hz)
PF ₆ ⁻	-143.87 (septet, ¹ J _{F-P} = 710.5 Hz)

[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

Massaspektrometriese analise

Die molekulêre ioon van die ioonpaar is nie waarneembaar in die FAB-massaspektra van die komplekse nie. Slegs die kation is waargeneem as die piek met die hoogste m/z -waarde, maar van lae intensiteit. Die katione van die komplekse toon soortgelyke fragmentasiepatrone met die verlies van een PPh_3 -ligand en die chloried. Die massaspektrometriese data vir komplekse **1** - **5** word in Tabele 2.12 - 2.16 getoon.

Tabel 2.12 Massaspektrometriese data van kompleks **1**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
1	808	53	$[\text{M} - \text{BF}_4]^+$
	546	65	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3]^+$
	510	13	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$

Tabel 2.13 Massaspektrometriese data van komplekse **2a** en **2b**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
2a	822	25	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$
	560	29	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3]^+$
	525	8	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$
2b	822	48	$[\text{M} - \text{BF}_4]^+$
	560	58	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3]^+$
	525	9	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$

Tabel 2.14 Massaspektrometriese data van komplekse **3a** en **3b**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
3a	822	52	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$
	560	51	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3]^+$
	524	22	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$
3b	822	100	$[\text{M} - \text{BF}_4]^+$
	560	36	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3]^+$
	524	17	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$

Tabel 2.15 Massaspektrometriese data van komplekse **4a** en **4b**

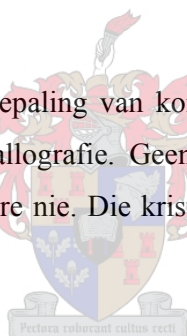
Kompleks	<i>m/z</i>	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
4a	858	46	$[M - CF_3SO_3]^+$
	596	53	$[M - CF_3SO_3 - PPh_3]^+$
	561	10	$[M - CF_3SO_3 - PPh_3 - Cl]^+$
4b	858	44	$[M - BF_4]^+$
	596	31	$[M - BF_4 - PPh_3]^+$
	561	4	$[M - BF_4 - PPh_3 - Cl]^+$

Tabel 2.16 Massaspektrometriese data van kompleks **5**

Kompleks	<i>m/z</i>	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
5	884	41	$[M - PF_6]^+$
	622	100	$[M - PF_6 - PPh_3]^+$
	587	19	$[M - PF_6 - PPh_3 - Cl]^+$

Struktuurbevestigings

Die kristal- en molekulêre struktuurbevestiging van komplekse **1**, **3a**, **4a** en **5** is gedoen met behulp van enkelkristal X-straalkristallografie. Geen kort intermolekulêre interaksies kom voor in die eenheidsel van die strukture nie. Die kristalroosters word georganiseer deur Van der Waals interaksies.



Die sentrale metaalatoom van die kationiese karbeenkomplekse kom almal in 'n verwronge vierkantvlakomgewing voor met die karbeenligand byna loodreg georiënteer ten opsigte van hierdie vlak. Die tussenvlak-diëderhoek in hierdie komplekse wissel tussen 88.30 – 97.27 ° en het 'n waarde van 78.47 ° vir kompleks **5**, wat die grootste afwyking van 90 ° verteenwoordig. Hierdie neiging tot 'n loodregte rangskikking van die karbeenligand tot die vlak waarin die kompleks voorkom, is voorheen gerapporteer vir die meer klassieke diaminokarbeenkomplekse van palladium.¹¹ Hierdie rangskikking word verwag vir bonkige karbeenligande, maar kom ook voor in gevalle waar die ligande gemaklik parallel aan die vlak van die kompleks georiënteer kon wees, maar wat sou vereis dat die fenielringe van die fosfenligand hulself anders oriënteer. 'n Studie deur Fürstner en medewerkers¹¹ op die oriëntasie van PPh₃-ligande gebind aan viergekoördineerde palladium, *cis*-gerangskik tot 'n chloorligand, het egter getoon dat die PPh₃-groep 'n verspreide oriëntasie tot die Pd-Cl

binding verkies. Dit is dus die fenielringe van die fosfienligand wat die karbeenligand rig tot hierdie spesifieke oriëntasie.

Die PPh₃-ligande is in al die komplekse, behalwe *cis*-**3a** en **5**, *trans* tot mekaar gerangskik. Dit stem ooreen met wat waargeneem is in die ¹³C- en ³¹P-KMR-spektra van die komplekse. Die Pd-P bindingslengte *trans* tot die Pd-C(karbeen) binding, van die *r*NHC-kompleks, **5**, is effens langer (0.026 Å) as dié in die NHC-kompleks, *cis*-**3a**. Dit mag dui op 'n effens groter *trans*-invloed van die *r*NHC-karbeenligand in kompleks **5**.

Die palladium-karbeenkoolstofbindingslengtes wissel van 1.981(4) tot 2.051(6) Å en val gemaklik in die 1.91 – 2.10 Å gebied soos waargeneem vir 'n verskeidenheid Pd(II) karbeenkomplekse met 'n chlooratoom *trans* tot die karbeenligand.^{11,22} Die effek van die strukturele verskille van die ligande op die metaal-karbeenbindingslengte is minimaal. 'n Studie deur Nolan en medewerkers (reeds in Hoofstuk 1 bespreek) toon dat die variasie van substituentte (van ariel- na alkielgroepe) aan twee-N, vyflid-NHC-komplekse ook nie groot veranderinge in die elektroniese eienskappe van dié ligande teweeg bring nie.²³

Die Pd-Cl bindingslengtes van die *r*NHC-komplekse **1** en **4a** is effens langer as dié van die meer standaard NHC-kompleks *trans*-**3a**. Kompleks **1** toon die grootste verskil, nl. 0.026 Å. Dit is 'n aanduiding van 'n effens sterker *trans*-invloed van die *r*NHC-ligand en dus beter σ-donor eienskappe. As die Pd-Cl bindingslengtes van die komplekse met dié gerapporteer vir die diaminokarbeen kompleks *trans*-chloro(*N,N*-dimetielimidasool-2-ilideen)bis(trifeniel-fosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat⁶ vergelyk word, is die verskil selfs groter (0.042 Å vir kompleks **1**).

Al die C-C bindingslengtes stem ooreen met waardes gerapporteer vir gekonjugeerde aromatiese ringe.²⁴ Vervolgens word die strukture van die onderskeie komplekse in meer besonderhede beskryf. Die figure is gegenereer met ORTEP-III²⁵ vir Windows met 'n waarskynlikheidsgraad van 50%.

²² K. R. Dixon en A. C. Dixon in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, red. E. W. Abel, F. G. A. Stone en G. Wilkinson, Elsevier, Oxford, 1995, vol. 9.

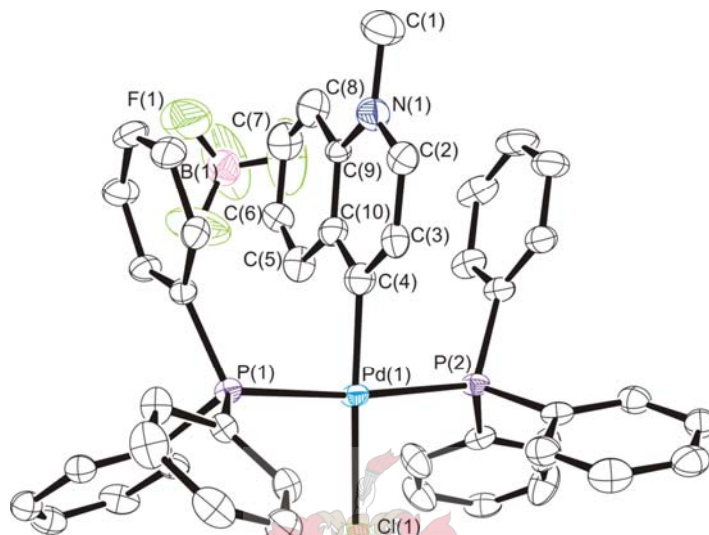
²³ R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff en S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10490-10491.

²⁴ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen en R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1.

²⁵ L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

Struktuurbeplanning van **1**

Die molekulêre struktuur van kompleks **1** word in Fig. 2.1 getoon. Die kompleks kristalliseer as kleurlose kristalle in die monokliniese ruimtegroep *C2/c*. Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry deur eter stadig te laat diffundeer in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **1** in asetonitriël. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.17 getoon.



Figuur 2.1 Die molekulêre struktuur van kompleks **1**. Die waterstofatome en asetonitriël-oplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

Tabel 2.17 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en -hoeke (°) van kompleks **1**

Pd(1)-C(4)	1.999(4)	N(1)-C(9)	1.393(5)
Pd(1)-P(1)	2.342(1)	N(1)-C(1)	1.436(6)
Pd(1)-P(2)	2.346(1)	N(1)-C(2)	1.377(6)
Pd(1)-Cl(1)	2.377(1)	C(2)-C(3)	1.363(6)
C(4)-C(10)	1.381(6)	C(3)-C(4)	1.389(6)
C(9)-C(10)	1.417(6)		
C(4)-Pd(1)-Cl(1)	175.0(1)	C(4)-C(10)-C(9)	122.0(4)
P(1)-Pd(1)-P(2)	173.5(0)	C(10)-C(9)-N(1)	118.2(4)
P(1)-Pd(1)-C(4)	86.9(1)	C(9)-N(1)-C(2)	120.9(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.7(0)	N(1)-C(2)-C(3)	118.5(4)
P(2)-Pd(1)-C(4)	86.6(1)	C(2)-C(3)-C(4)	124.5(4)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	92.8(0)	C(3)-C(4)-C(10)	116.0(4)

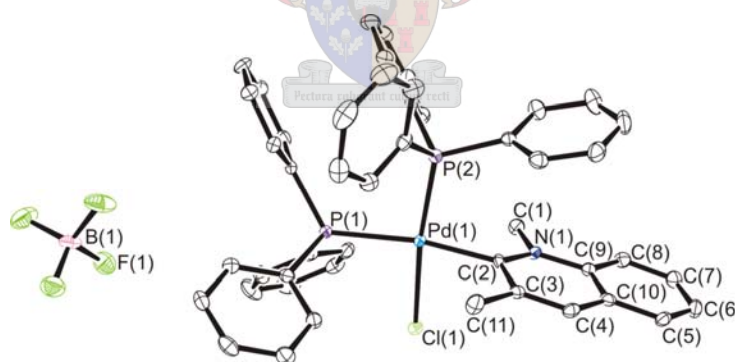
Die kationiese palladiumkompleks kom voor in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing met afwykings vanaf die vlak deur Pd(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(4) van -0.038(1), 0.048(1),

-0.036(1), -0.036(1) en 0.062(2) Å. Die twee fosfienligande is *trans* teenoor mekaar gerangskik. Die karbeenligand is soos voorheen bespreek, byna loodreg georiënteer tot hierdie vlak, met 'n tussenvlak-diëderhoek van 89.96 °.

Die palladium-C(karbeen) bindingslengte van 1.999(4) Å verskil nie betekenisvol van die van 1.986(3) Å gerapporteer vir *trans*-chloro(2-metoksie-1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (verbinding **A** in Fig. 2.1) nie.⁵ Die Pd-Cl bindingslengte van 2.377(1) Å verskil ook nie betekenisvol van die 2.380(1) Å bindingslengte gerapporteer vir dieselfde kompleks nie, wat dui op soortgelyke *trans*-invloede van die karbeenligande in die twee komplekse.

Struktuurbeplanning van *cis*- en *trans*-**3a**

Die molekulêre strukture van die *cis*- asook die *trans*-isomeer van kompleks **3a** word in Fig. 2.2 en Fig. 2.3 getoon. Die *cis*-isomeer kristalliseer as geel kristalle in die monokliniese ruimtengroep $C2/c$, terwyl die *trans*-isomeer as kleurlose kristalle in die monokliniese ruimtengroep $P2_1/c$ voorkom. Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry deur eter stadig te laat diffundeer in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **3a** in asetonitriël. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.18 en Tabel 2.19 getoon.



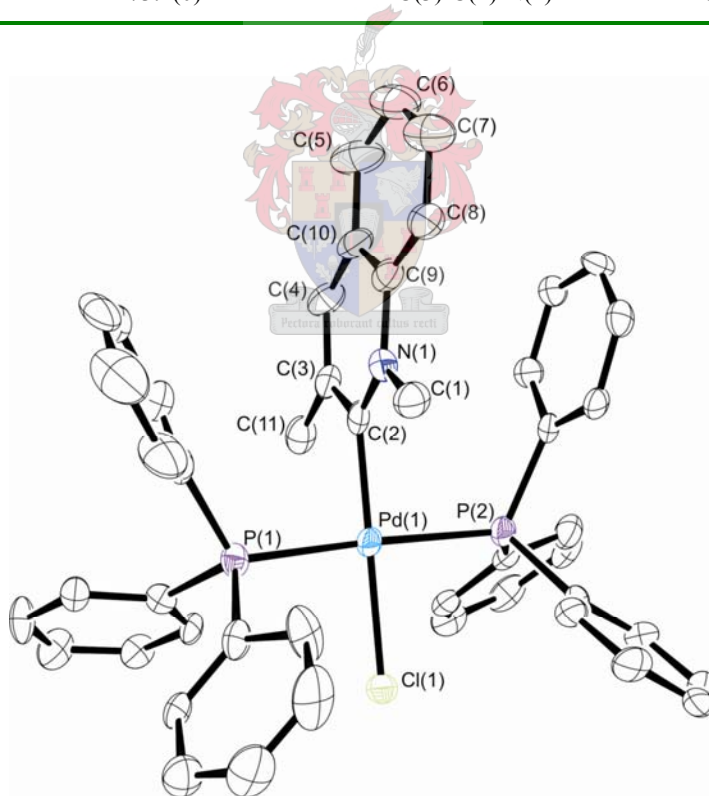
Figuur 2.2 Die molekulêre struktuur van *cis*-**3a**. Die waterstofatome en asetonitriël-oplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

Soos in die ander komplekse kom die kationiese palladiumkompleks beide in die *cis*- en die *trans*-isomeer in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing voor. Die *cis*-isomeer toon afwykings vanaf die vlak deur Pd(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(2) van -0.009(1), -0.053(1), -0.047(1), -0.047(1) en 0.062(1) Å. Die *trans*-isomeer toon soortgelyke afwykings vanaf dieselfde vlak van -0.055(2), -0.050(2), 0.055(2), 0.055(2) en -0.055(2) Å. In beide isomere is

die karbeenligand steeds byna loodreg georiënteer ten opsigte van hierdie vlak, met 'n tussenvlak-diëderhoek van 87.97 ° in die *cis*-isomeer en 97.27 ° in die *trans*-isomeer.

Tabel 2.18 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks *cis*-**3a**

Pd(1)-C(2)	2.025(3)	N(1)-C(9)	1.404(4)
Pd(1)-P(1)	2.376(1)	C(9)-C(10)	1.410(4)
Pd(1)-P(2)	2.271(1)	C(4)-C(10)	1.405(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.355(1)	C(3)-C(4)	1.366(4)
N(1)-C(2)	1.337(4)	C(3)-C(11)	1.508(4)
N(1)-C(1)	1.468(4)	C(2)-C(3)	1.431(4)
C(2)-Pd(1)-Cl(1)	82.8(1)	C(2)-N(1)-C(9)	123.8(3)
P(1)-Pd(1)-P(2)	97.7(0)	N(1)-C(9)-C(10)	117.5(3)
P(1)-Pd(1)-C(2)	170.9(1)	C(9)-C(10)-C(4)	119.1(3)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.8(0)	C(10)-C(4)-C(3)	121.7(3)
P(2)-Pd(1)-C(2)	90.8(1)	C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	173.2(0)	C(3)-C(2)-N(1)	118.8(3)



Figuur 2.3 Die molekule struktuur van *trans*-**3a**. Die waterstofatome is weggelaat uit die figuur. Die tetrafluoroboraatteenioon het aansienlike wanorde vertoon en is met die Platon *Squeeze*-funksie uit die struktuur verwyder.

Tabel 2.19 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks *trans*-**3a**

Pd(1)-C(2)	1.993(6)	N(1)-C(9)	1.410(8)
Pd(1)-P(1)	2.318(2)	C(9)-C(10)	1.412(9)
Pd(1)-P(2)	2.331(2)	C(4)-C(10)	1.411(9)
Pd(1)-Cl(1)	2.351(2)	C(3)-C(4)	1.357(9)
N(1)-C(2)	1.324(8)	C(3)-C(11)	1.494(9)
N(1)-C(1)	1.470(8)	C(2)-C(3)	1.446(9)
C(2)-Pd(1)-Cl(1)	177.4(2)	C(2)-N(1)-C(9)	125.4(6)
P(1)-Pd(1)-P(2)	175.8(1)	N(1)-C(9)-C(10)	116.6(6)
P(1)-Pd(1)-C(2)	93.2(2)	C(9)-C(10)-C(4)	118.4(6)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	87.8(1)	C(10)-C(4)-C(3)	122.9(7)
P(2)-Pd(1)-C(2)	89.8(1)	C(4)-C(3)-C(2)	118.6(6)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	89.4(1)	C(3)-C(2)-N(1)	117.9(6)

Die Pd-C(karbeen) bindingslengte van die *cis*-isomeer (2.025(3) Å) is 0.032 Å langer as in die *trans*-isomeer (1.993(6) Å). Dit kan aan die groter *trans*-invloed van die PPh₃-ligand as die Cl-ligand toegeskryf word. Die gemiddelde Pd-P bindingslengte in die *trans*-isomeer is ook 0.054 Å langer as die Pd-P(2) bindingslengte (*trans* tot die Cl ligand) in die *cis*-isomeer. Die twee PPh₃-ligande in die *trans*-isomeer beïnvloed mekaar dus meer as wat die Cl-ligand die die PPh₃-ligand beïnvloed in die *cis*-isomeer. Die twee isomere toon nie 'n betekenisvolle verskil in Pd-Cl bindingslengte nie, wat beteken dat die PPh₃-ligand en die karbeenligand 'n vergelykbare *trans*-invloed het.



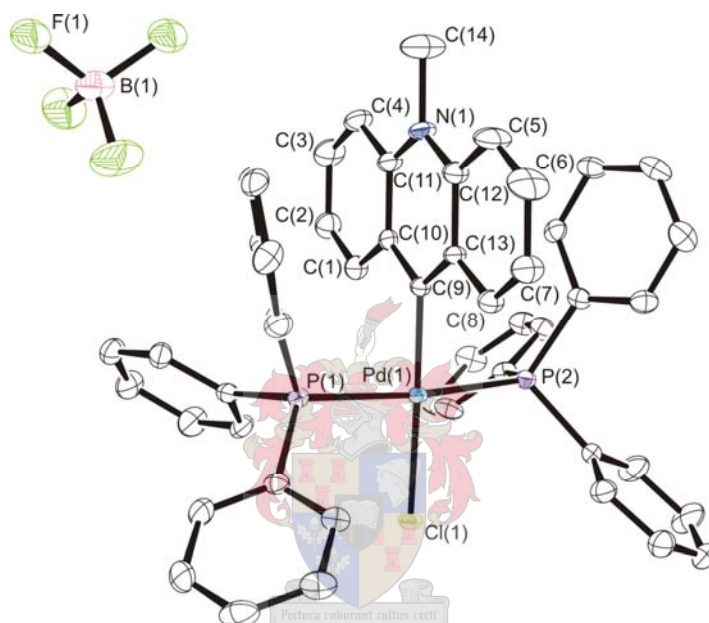
Struktuurbepaling van **4a**

Die molekulêre struktuur van kompleks **4a** word in Fig. 2.4 getoon. Die kompleks kristalliseer as geel kristalle in die ortorombiese ruimtengroep *Pnma*. 'n Kristallografiese spieëlvlak loop deur die vlak van die heterosikliese karbeenligand, Pd, Cl, B, F(2) en F(3). Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry met stadige diffusie van pentaan in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **4a** in metileenchloried. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.20 getoon.

Die kationiese palladiumkompleks kom weereens in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing met afwykings vanaf die vlak deur Pd(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(4) van -0.038(2), 0.017(1), 0.000(0), 0.000(0) en 0.021(1) Å, voor. Die twee fosfenligande is

ook *trans* teenoor mekaar gerangskik en die karbeenligand is byna loodreg georiënteer ten opsigte van hierdie vlak, met 'n tussenvlak-diëderhoek van 88.30 °.

Die palladium-C(karbeen) bindingslengte van 1.981(4) Å verskil nie betekenisvol van dié van 1.999(4) Å vir kompleks **1** nie. Die Pd-Cl bindingslengte van 2.368(1) Å is egter korter as die van kompleks **1** (2.377(1)), maar steeds 0.017 Å langer as die van *trans*-**3a**. Dus het die *r*NHC-ligand in **4a** 'n sterker *trans*-invloed as die NHC-ligand in **3a**, maar effens swakker as dié van die *r*NHC-ligand in **1**.



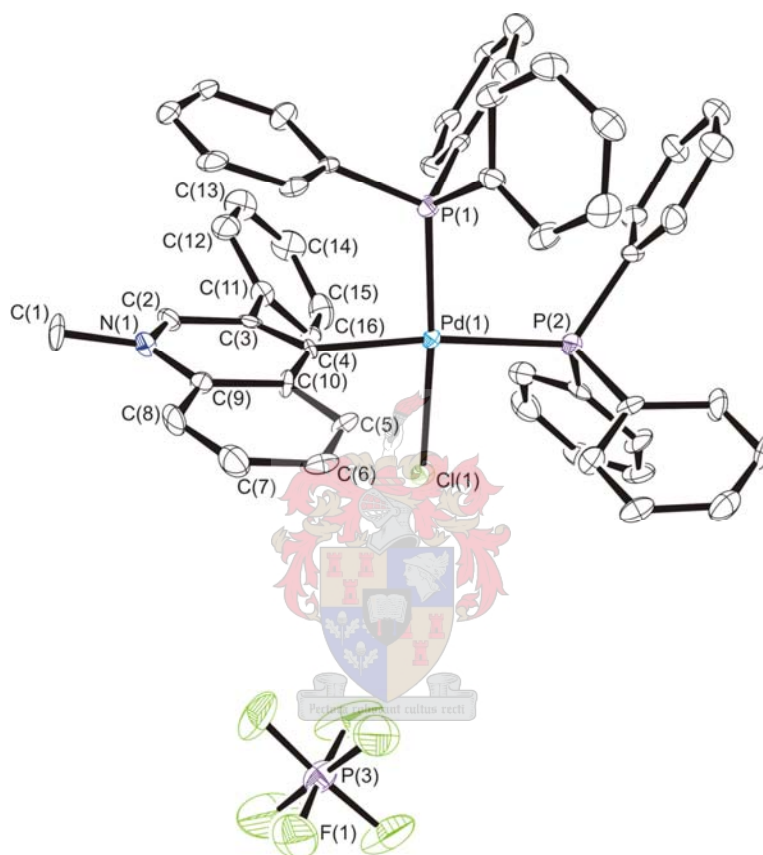
Figuur 2.4 Die molekulêre struktuur van kompleks **4a**. Die waterstofatome en metileenchloriedoplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

Tabel 2.20 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **4a**

Pd(1)-C(9)	1.981(4)	N(1)-C(11)	1.373(6)
Pd(1)-P(1)	2.346(1)	N(1)-C(14)	1.485(6)
Pd(1)-Cl(1)	2.368(1)	N(1)-C(12)	1.361(6)
C(9)-C(10)	1.400(6)	C(12)-C(13)	1.431(6)
C(10)-C(11)	1.437(6)	C(9)-C(13)	1.424(6)
C(9)-Pd(1)-Cl(1)	177.0(1)	C(10)-C(11)-N(1)	119.1(4)
P(1)-Pd(1)-P(2)	172.9(0)	C(11)-N(1)-C(12)	122.9(4)
P(1)-Pd(1)-C(9)	87.5(0)	N(1)-C(12)-C(13)	119.5(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.34(0)	C(12)-C(13)-C(9)	119.3(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(4)	C(13)-C(9)-C(10)	119.4(4)

Struktuurbeplating van 5

Die molekulêre struktuur van kompleks **5** word in Fig. 2.5 getoon. Die kompleks kristalliseer as kleurlose kristalle in die trikliniese ruimtegroep $P\bar{1}$. Deur die stadige diffusie van eter in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **5** in chloroform, is enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.21 getoon.



Figuur 2.5 Die molekulêre struktuur van kompleks **5**. Die waterstofatome en chloroformoplosmiddelmolekule is weggelaat uit die figuur.

Die kationiese palladiumkompleks kom soos in die geval van die ander komplekse, in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing voor met afwykings vanaf die vlak deur Pd(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(4) van 0.029(2), 0.018(2), 0.016(2), -0.029(2) en 0.035(3) Å. Die twee fosfenligande is *cis* ten opsigte van mekaar gerangskik. Kompleks **5** het, anders as die ander komplekse in die palladiumreeks slegs as die *cis*-isomeer gevorm en gekristalliseer. Die vlak van die karbeenligand is met 'n tussenvlak-diëderhoek van 78.47 ° georiënteer tot die vlak van die metaal.

Tabel 2.21 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **5**

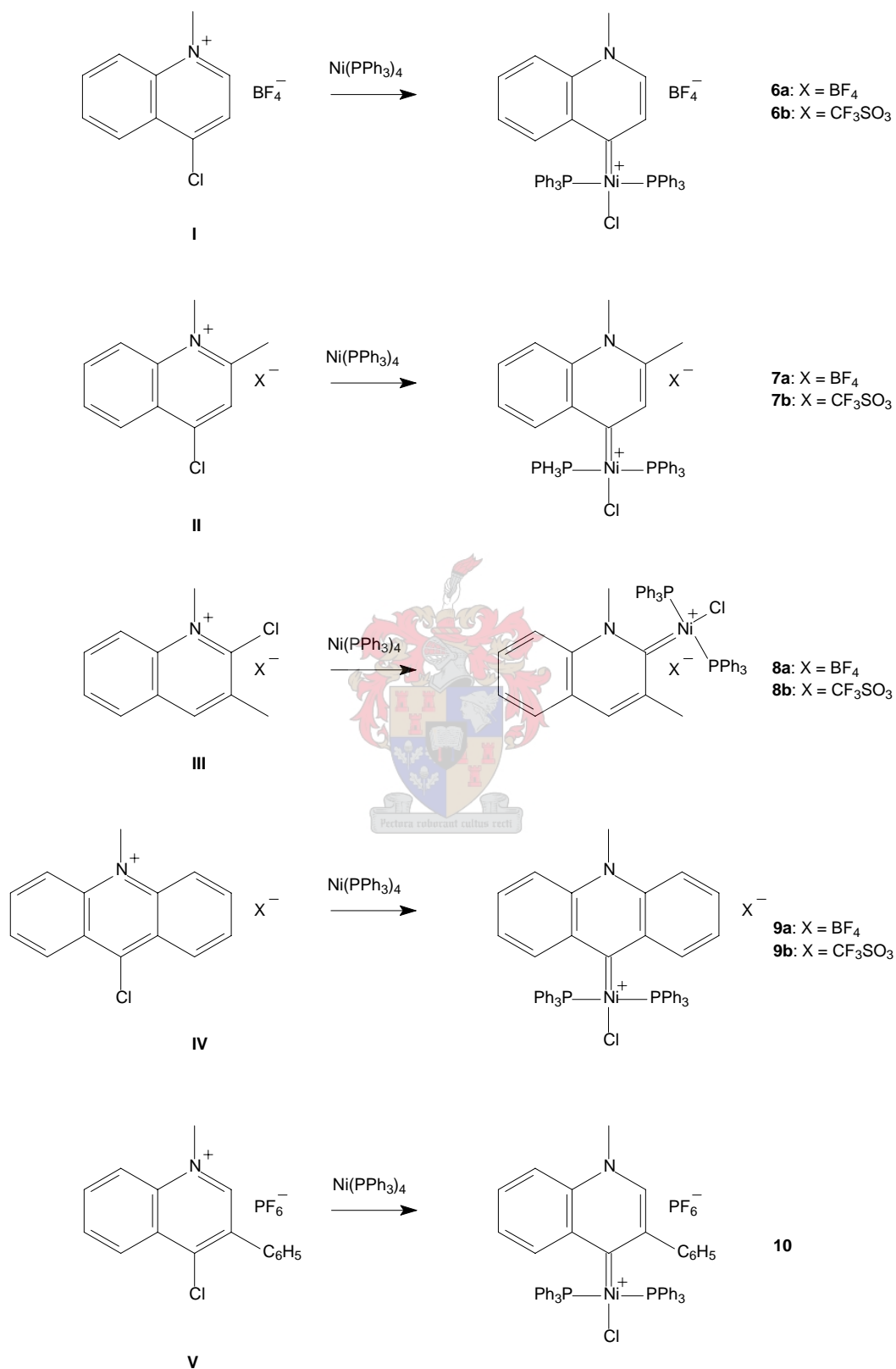
Pd(1)-C(4)	2.051(6)	N(1)-C(9)	1.391(9)
Pd(1)-P(1)	2.265(2)	N(1)-C(1)	1.482(8)
Pd(1)-P(2)	2.402(2)	N(1)-C(2)	1.305(9)
Pd(1)-Cl(1)	2.360(2)	C(2)-C(3)	1.419(9)
C(4)-C(10)	1.421(9)	C(3)-C(11)	1.49(1)
C(9)-C(10)	1.412(9)	C(3)-C(4)	1.392(9)
C(4)-Pd(1)-Cl(1)	85.9(2)	C(4)-C(10)-C(9)	121.6(6)
P(1)-Pd(1)-P(2)	97.1(1)	C(10)-C(9)-N(1)	117.2(6)
P(1)-Pd(1)-C(4)	89.1(2)	C(9)-N(1)-C(2)	121.1(6)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.0(1)	N(1)-C(2)-C(3)	123.9(7)
P(2)-Pd(1)-C(4)	173.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	117.5(7)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	87.8(1)	C(3)-C(4)-C(10)	118.0(6)

Die palladium-C(karbeen) bindingslengte van 2.051(6) Å is effens langer (0.026 Å) as dié van *cis-3a*. Ook die Pd-P bindingslengte (*trans* tot die karbeenligand) van 2.402(2) Å is 0.026 Å langer as in *cis-3a*. Die karbeenligand sowel as die PPh₃-ligand binding is dus swakker in kompleks **5** wat 'n gevolgtrekking in terme van die *trans*-invloed van die karbeenligand moeilik maak. Die verswakking van hierdie bindings mag moontlik wees as gevolg van die groter steriese hindernis van die karbeenligand as gevolg van die fenielgroep daaraan gebind.

2.2.3. Sintese en spektroskopiese karakterisering van die nikkelkomplekse 6 - 10

Kationiese N-heterosikliese karbeenkomplekse van nikkel is berei deur die oksidatiewe addisie van die kinoliniumsoute **I - V** (Skema 2.8) aan Ni(PPh₃)₄. Die reaksies is aanvanklik in toluen by 60 °C uitgevoer. Dit het egter nie goeie resultate opgelewer nie. Die reaksiemengsels het gou helderkleurig geraak en slegs 'n klein hoeveelheid van die verlangde geel produk was aan die einde teenwoordig in die reaksiemengsel. Die geel produk kon slegs deur middel van kristallisatie geïsoleer word, en min kristalle het gevorm. In 'n poging om moontlike ontbinding van die produk te voorkom is die reaksies steeds in toluen, maar by kamertemperatuur uitgevoer. Dieselfde resultaat is egter verkry. Deur THF as oplosmiddel te gebruik, kon die verlangde produk met hoë opbrengs berei word, sonder enige aanduiding van ontbinding. Die ligandvoorloper en Ni(PPh₃)₄ is oornag by kamertemperatuur in THF laat reageer. Nadat die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is, het 'n geel (of wit in die geval van kompleks **8**) presipitaat reeds sigbaar geword. Die presipitaat is deur filtratie oor

voorafgedroogde selliet geïsoleer. Die suiwer produk is verkry deur herkristallisering vanuit metileenchloried of asetonitriël.



Skema 2.8 Die sintese van die nikkellekspe 6 - 10.

Al die bereide komplekse, behalwe kompleks **8**, bevat N-heterosikliese karbeenligande met 'n verwyderde stikstofatoom, en is dus van die rNHC-tipe. Die steriese lywigheid van die karbeenligande in komplekse **9** en **10** is effens groter as in die karbeenligande van die ander nikkelkomplekse. Soos in die geval van die palladiumkomplekse, is die komplekse in die algemeen goed oplosbaar in metileenchloried en redelik tot swak oplosbaar in asetonitriël. Die KMR-spektroskopiese- en massaspektrometriese analyses asook die kristallografiese struktuurbevestigings, word in die onderstaande paragrawe bespreek.

KMR-spektroskopiese analise

Die toekenning van seine is met behulp van *ghsqc* (*gradient heteronuclear single quantum coherence*) en *ghmqc* (*gradient heteronuclear multiple quantum coherence*) tweedimensionele KMR-tegnieke gedoen.

Die karbeenkoolstofatome resoneer in die gebied δ 209 - 216 en δ 230.9 (**9b**) as triplete met koppelingskonstantes van ongeveer 30 Hz. Dit is as gevolg van koppeling met ekwivalente P-atome wat dui op 'n *trans*-rangskikking van die PPh₃-ligande, soos die geval by die meeste palladiumkomplekse. Die verskuiwings van die karbeenkoolstofatome asook die koppelingskonstantes stem ooreen met wat in die literatuur gerapporteer is vir ander kationiese (kinolienilideen)Ni(II)-karbeenkomplesse.⁷ Die verskuiwings is egter effens veldafwaarts in vergelyking met waardes gerapporteer vir kationiese 5-lidring-(diaminokarbeen)Ni(II)-komplekse.¹¹ Die P-atome van al die nikkelkomplekse resoneer as singlette (δ 16.9 - 22.3) wat verder die *trans*-rangskikking van die PPh₃-ligande bevestig. Die verskuiwings stem in die algemeen goed ooreen met dié van die ooreenstemmende palladiumkomplekse, asook met dié van ander kationiese (kinolienideen)Ni(II)-karbeenkomplesse,⁷ kationiese 5-lidring-(diaminokarbeen)Ni(II)-komplekse¹¹ en N-geprotoneerde (2-piridiel)Ni(II)-karbeenkomplesse.²⁶

Die PPh₃-protone resoneer, net soos in die geval van die palladiumkomplekse, in die gebied δ 7.26-7.59 as breë multipliet as gevolg van proton-fosfor koppeling. Die PPh₃ *orto*-, *meta*- en *ipso*-koolstofatome resoneer as gevolg van magnetiese inekwivalensie in die ¹³C-KMR-spektra weereens as tripleteagtige multipliet in dieselfde gebied as waargeneem by die palladiumkomplekse. Die *para*-koolstofatome resoneer as singlette ook in dieselfde gebied as in die geval van die palladiumkomplekse.

²⁶ B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco en A. Berton, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **323**, 123-134.

Net soos wat waargeneem is by die palladiumkomplekse, toon al die protone (weereens met die uitsondering van H^5 in komplekse **6** - **8** en **10** en H^1 in **9**) 'n veldopwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende seine van die ligandvoorlopers. Die koolstofatome toon egter, soos ook in die geval van die palladiumkomplekse, nie almal 'n veldopwaartse verskuiwing nie.

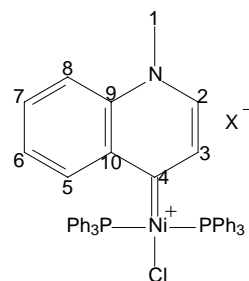
Die karbeenkoolstofatome van die nikkelkomplekse toon aansienlike veldafwaartse verskuiwings van ongeveer 60 dpm relatief tot die seine van die ooreenstemmende koolstofatome in die ligandvoorlopers. Soos in die geval van die palladiumkomplekse, toon C^3 , C^5 en C^{10} in die meeste gevalle ook veldafwaartse verskuiwings relatief tot die ooreenstemmende sein van die ligandvoorlopers.

Die NMe -, C^2Me - en C^3Me - proton en koolstof chemiese verskuiwings kom ooreen met dié van die palladiumkomplekse. Die triflaatkoolstofaatom resoneer weereens in die ^{13}C -KMR-spektra by δ 121.4 met 'n koppelingskonstante van ~ 321 Hz. Die verskil ten opsigte van teenioon lei weereens nie tot 'n betekenisvolle verandering in die proton en koolstof chemiese verskuiwings van die komplekse nie.

*KMR-spektroskopiese analise van **6a** en **6b***

Die 1H -, ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektroskopiese data van komplekse **6a** en **6b** is opgesom in Tabel 2.22. H^5 toon 'n veldafwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper en resoneer in **6a** en **6b** onderskeidelik by δ 9.55 en δ 9.54 as 'n doeblat weens koppeling met H^6 . Die koppelingskonstante van 8.3 Hz is ongeveer dieselfde as dié van die palladiumkomplekse. Die veldafwaartse verskuiwing (0.94 dpm in **6b**) is groter as wat waargeneem is by die ooreenstemmende palladiumkompleks **1** (0.21 dpm). Die grootste veldopwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligand voorloper is waargeneem vir H^2 (1.70 dpm in **6a**) en H^8 (0.95 dpm in **6a**). H^2 het in die ligandvoorloper ontskerming ondervind as gevolg van die resonanseffek (Skema 2.3). In kompleks **6a** en **6b** kom die positiewe lading egter waarskynlik grootendeels op die metaal voor en is die resonanseffek minder prominent. Analooq hieraan het H^8 in die ligandvoorloper 'n sterk induktiewe effek ervaar weens die positiewe lading op die nabygeleë N-atoom wat by kompleks **6a** en **6b** minder prominent is, weereens omdat die positiewe lading waarskynlik grootendeels op die metaal voorkom. H^3 resoneer in **6a** en **6b** onderskeidelik as 'n doeblat by

δ 7.84 en δ 7.85 met koppelingskonstantes van 6.6 Hz en 6.0 Hz. Die chemiese verskuiwing van H^2 val saam met die van die PPh_3 -protone.



Tabel 2.22 KMR-data van komplekse **6a** en **6b**

6a: X = BF_4^- **6b**: X = $CF_3SO_3^-$

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H^5	9.55 (1H, d, $^3J_{H-H} = 8.3$ Hz)	9.54 (1H, d, $^3J_{H-H} = 8.3$ Hz)
H^3	7.84 (1H, d, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz)	7.85 (1H, d, $^3J_{H-H} = 6.0$ Hz)
H^7	7.75 (1H, m)	7.75 (1H, m)
H^6	7.65 (1H, m)	7.64 (1H, m)
H^2 , Ph	7.57 (13H, m)	7.57 (13H, m)
H^8 , Ph	7.38 (7H, m)	7.38 (7H, m)
Ph	7.26 (12H, m)	7.26 (12H, m)
NMe	3.96 (3H, s)	3.97 (3H, s)
¹³C-KMR		
C^4	215.6 (t, $^2J_{P-C} = 30.9$ Hz)	215.9 (t, $^2J_{P-C} = 31.0$ Hz)
C^2	137.2 (s)	137.2 (s)
C^{10}	136.8 (s)	136.9 (s)
C^5	135.2 (s)	135.3
C^7 , Ph _{orto}	134.5 (m)	134.5 (m)
C^9	132.8 (s)	132.8 (s)
Ph _{para}	131.0 (s)	131.1 (s)
C^3	130.1 (s*)	130.2 (t, $^3J_{P-H} = 3.5$ Hz)
Ph _{ipso}	129.4 (m)	129.5 (m)
Ph _{meta}	128.5 (m)	128.5 (m)
C^6	127.9 (s)	127.9 (s)
C^8	117.9 (s)	117.8 (s)
NMe	43.0 (s)	43.0 (s)
³¹P-KMR		
PPh_3	22.25 (s)	21.99 (s)

[#] δ gerapporteerd relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD_2Cl_2

* Lae intensiteit verhinder waarneming van 2J -koppeling.

Die karbeenkoolstofatoom resoneer as 'n triplet by δ 215.6 in **6a** en δ 215.9 in **6b** met koolstof-fosfor koppelingskonstantes van 30.9 Hz en 31.0 Hz in **6a** en **6b** onderskeidelik. Verder resoneer C^3 , C^{10} en C^5 ook veldafwaarts in vergelyking met die ooreenstemmende seine in die ligandvoorloper. Die koppelingskonstante van 3.9 Hz vir die koppeling van C^3 met die ekwivalente P-atome, is vergelykbaar met wat waargeneem is vir die ooreenstemmende koppeling in kompleks **1**. Met die uitsondering van die karbeenkoolstofatoom, stem die chemiese verskuiwing van al die koolstofatome baie goed ooreen met dié van kompleks **1**.

Die P-atome resoneer as 'n singlet in **6a** en **6a** onderskeidelik by δ 22.25 en δ 21.99. Dit dui op ekwivalensie van die atome en 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande teenoor mekaar, soos ook bevestig deur die strukturebepaling van **6a**.

KMR-spektroskopiese analise van 7b

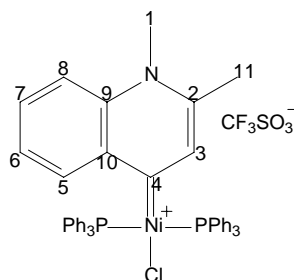
Die 1H -, ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektroskopiese data van kompleks **7b** is opgesom in Tabel 2.23. Ten spyte van vele pogings kon kompleks **7a** nie analities suiwer berei word nie en was die enkele kristalle wat deur kristallisatie verkry is, te min om 'n spektrum met goeie resolusie te lewer. H^5 toon 'n veldafwaartse verskuiwing van 0.99 dpm en resoneer as 'n dubbel by δ 9.55, as gevolg van koppeling met H^6 . Die koppelingskonstante van 8.1 Hz is ongeveer dieselfde grootte as dié van die ooreenstemmende palladiumkompleks (**2b**). Die chemiese verskuiwing van H^8 val saam met dié van H^6 en die PPh_3 -protone en vertoon as 'n multiplet.

Die karbeenkoolstofatoom resoneer by δ 213.7, 60.4 dpm veldafwaarts relatief tot die sein van die ooreenstemmende koolstofatoom in die ligandvoorloper as 'n triplet met 'n koolstof-fosfor koppelingskonstante van 30.7 Hz. Die fynstruktuur van die resonanssein vir C^3 is nie onderskeibaar nie.

Die P-atome resoneer as 'n singlet by δ 22.28 wat weereens dui op ekwivalensie van die atome en 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande.

KMR-spektroskopiese analise van 8a en 8b

Die 1H -, ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektroskopiese data vir die NHC-tipe komplekse **8a** en **8b** is opgesom in Tabel 2.24. Die chemiese verskuiwing van al die protone val saam en vertoon saam met dié van die PPh_3 -protone as 'n multiplet by δ 7.44.



Tabel 2.23 KMR-data van kompleks **7b**

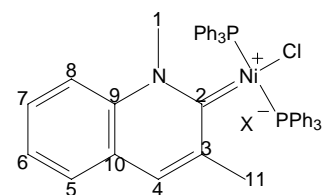
Toekenning	δ / dpm [#]
¹H-KMR	
H ⁵	9.55 (1H, d, ³ J _{H-H} = 8.1 Hz)
H ⁷	7.77 (1H, m)
H ⁶ , H ⁸ , Ph	7.59 (14H, m)
H ³ , Ph	7.41 (m)
Ph	7.27 (m)
NMe	3.75 (s)
CMe	2.23 (s)
¹³C-KMR	
C ⁴	213.7 (t, ² J _{P-C} = 30.7 Hz)
C ²	146.2 (s)
C ¹⁰	135.8 (s)
C ⁵	134.9 (s)
C ⁷	134.6 (s)
Ph _{ortho}	134.5 (m)
C ⁹	133.8 (s)
C ³	133.3 (s*)
Ph _{para}	131.1 (s)
Ph _{ipso}	129.6 (m)
Ph _{meta}	128.5 (m)
C ⁶	127.4 (s)
C ⁸	117.8 (s)
NMe	37.3 (s)
CMe	22.2 (s)
³¹P-KMR	
PPh ₃	22.28 (s)

[#] δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

* Fynstruktuur nie onderskeibaar nie

Die ¹H seine kom almal veldopwaarts relatief tot die ooreenstemmende seine in die ligandvoorloper voor. Die verskuiwing stem goed ooreen met die van komplekse **3a** en **3b** en is veldopwaarts relatief tot die chemiese verskuiwings in komplekse **6a**, **6b** en **7b**. Die

protone in die *r*NHC-komplekse **6a**, **6b**, en **7b** is dus oor die algemeen meer ontskerm as die protone in die NHC-komplekse **8a** en **8b**.



8a: X = BF₄ **8b:** X = CF₃SO₃

Tabel 2.24 KMR-data van komplekse **8a** en **8b**

Toekenning	δ / dpm [#] a	δ / dpm [#] b
¹H-KMR		
H ⁴ , H ⁵ , H ⁶ , H ⁷ , H ⁸ , Ph	7.44 (35H, m)	7.42 (35H, m)
NMe	4.75 (3H, s)	4.76 (3H, s)
CMe	3.13 (3H, s)	3.13 (3H, s)
¹³C-KMR		
C ²	209.5 (t, ² J _{P-C} = 30.3 Hz)	208.1 (t, ² J _{P-C} = 30.3 Hz)
C ⁹	140.4 (s)	139.9 (s)
C ³	139.8 (s)	139.3 (s)
C ⁴	135.0 (s)	134.6 (s)
Ph _{ortho}	134.6 (m)	134.1 (s _{pseudo})
C ⁵	132.3 (s)	131.9 (s)
Ph _{para}	132.0 (s)	131.6 (s)
Ph _{ipso} , Ph _{meta}	129.4 (m)	129.0 (m)
C ⁷	129.0 (s)	128.6 (s)
C ⁶	128.7 (s)	128.3 (s)
C ¹⁰	127.5 (s)	127.0 (s)
C ⁸	115.6 (s)	115.3 (s)
CF ₃ SO ₃ ⁻		121.4 (k, ¹ J _{F-C} = 321.8 Hz)
NMe	49.7 (s)	49.7 (s)
CMe	24.0 (s)	24.0 (s)
³¹P-KMR		
PPh ₃	18.79 (s)	18.61 (s)

δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, CD₂Cl₂

Die karbeenkoolstofatoom in **8a** en **8b** resoneer onderskeidelik by δ 209.5 en δ 208.1. As gevolg van koolstof-fosfor koppeling, vertoon die sein as 'n triplet met 'n koppelingskonstante van 30.3 Hz in beide **8a** en **8b**. Die veldafwaartse verskuiwing (55.7 dpm in **8a**) is effens kleiner as waargeneem in die ander nikkelkomplekse, maar die koolstof-fosfor koppelingkonstante is vergelykbaar met dié van die ander. Soos waargeneem in die ander nikkelkomplekse, vertoon C⁵ steeds 'n veldafwaartse verskuiwing relatief tot die

ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper. Die verskuiwing is egter baie kleiner (1.8 dpm in **8a**), waarskynlik omdat C^5 in komplekse **8a** en **8b** verder verwyder is van die metaal as in die ander komplekse. C^3 vertoon steeds 'n veldafwaartse verskuiwing en resoneer onderskeidelik in **8a** en **8b** by δ 139.8 en δ 139.8. Anders as waargeneem vir die ander nikkelkomplekse, toon C^{10} 'n effense veldopwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper. Dit stem ooreen met wat waargeneem is in die ooreenstemmende palladiumkompleks. In teenstelling met wat waargeneem is in die ander nikkelkomplekse, resoneer die NMe-koolstof en die metielkoolstof gebind aan C^2 , veldafwaarts relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper. Hierdie verskynsel stem egter ooreen met die data van die palladium komplekse **3a** en **3b**.

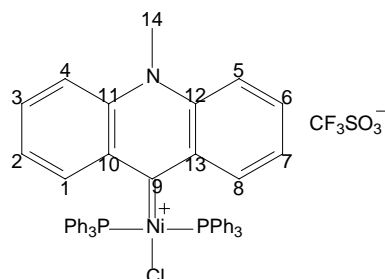
Die fosforatome in **8a** en **8b** resoneer by δ 18.79 en δ 18.61 onderskeidelik, dit wil sê effens veldopwaarts relatief tot die fosforatome in die ander nikkelkomplekse. Geen *cis/trans*-isomerisasie word in oplossing waargeneem, soos in die geval van die ooreenstemmende palladiumkompleks nie. Slegs die singlet is teenwoordig in die spektrum wat dui op ekwivalensie van en 'n *trans*-rangskikking van die twee PPh_3 -ligande soos ook bevestig is deur die strukturebepaling van **8a** en **8b**.

KMR-spektroskopiese analise van 9b

Die 1H -, ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektroskopiese data vir komplekse **9b** is opgesom in Tabel 2.25. Ten spyte van vele pogings kompleks **9a** nie analities suiwer berei word nie en was die enkele kristalle wat deur kristallisering verkry is te min om 'n spektrum van goeie resolusie te lewer. Soos in die geval van die ooreenstemmende palladiumkompleks en die ligandvoorloper, is die atome, weens die simmetrie van die molekule, aan die een helfte van die molekule chemies ekwivalent aan dié van die ander helfte. H^1 toon 'n 1.14 dpm veldafwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper en resoneer die verste veldafwaarts by δ 10.04. Vanweë koppeling van H^1 met H^2 vertoon die sein as 'n dublet met 'n koppelingskonstante van 8.3 Hz. Die waarde daarvan stem ooreen met die koppelingskonstante van H^5 met H^6 in komplekse **6b** en **7b**. H^4 toon die grootste veldopwaartse verskuiwing (0.95 dpm) relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper. In die ligandvoorloper is H^4 ontskerm weens die sterk induktiewe effek van die positiewe lading op die nabygeleë N-atoom. In kompleks **9b** kom die positiewe lading egter waarskynlik grootendeels op die metaal voor en word H^4 minder ontskerm as in die

ligand voorloper. H^4 toon koppeling met H^3 met 'n koppelingskonstantes van 9.0 Hz, wat vergelykbaar is met wat waargeneem is vir die ooreenkomstige palladiumkompleks.

Die karbeenkoolstofatoom, C^9 , resoneer by δ 230.9. Die fynstruktuur van die sein is nie van die onderskeibaar van die agtergrondgeruis nie. Die veldafwaartse verskuiwing (74.5 dpm)



Tabel 2.25 KMR-data van kompleks **9b**

Toekenning	δ / dpm
^1H-KMR	
H^1, H^8	10.04 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz)
H^3, H^6	7.94 (2H, m)
H^4, H^5	7.72 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz)
H^2, H^7	7.59 (2H, m)
Ph	7.42 (12H, m)
Ph	7.33 (6H, m)
Ph	7.15 (12H, m)
NMe	4.06 (3H, m)
^{13}C-KMR	
C^9	230.9 (s*)
C^3, C^6	137.9 (s)
C^1, C^8	136.1 (s)
C^{10}, C^{13}	134.8 (s)
Ph_{orto}	134.2 (m)
C^{11}, C^{12}	133.5 (s)
Ph_{para}	131.1 (s)
Ph_{ipso}	129.1 (m)
Ph_{meta}	128.4 (m)
C^2, C^7	125.5 (s)
C^4, C^5	117.8 (s)
NMe	36.2 (s)
^{31}P-KMR	
PPh_3	22.29 (s)

δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing, nl. CD_2Cl_2

* Lae resolusie verhinder waarneming van 2J -koppeling.

van die karbeenkoolstofatoom relatief tot die ooreenstemmende koolstofatoom in die ligandvoorloper, is aansienlik groter as by die ander nikkelkomplekse (ongeveer 60 dpm).

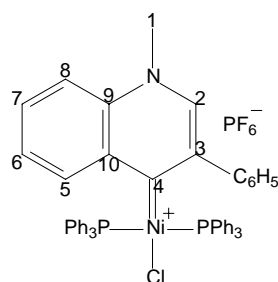
Die P-atome resoneer as 'n singlet by $\delta 22.29$ en dui op ekwivalensie van die atome en 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande teenoor soos ook bevestig is deur die strukturebepaling van **9a** en **9b**.

KMR-spektroskopiese analise van 10

Die ^1H - en ^{13}C -KMR-spektroskopiese data vir kompleks **10** is opgesom in Tabel 2.26. H^5 en die fenieleringprotone toon 'n veldafwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende seine in die ligandvoorloper. Dit stem ooreen met wat waargeneem is vir die ooreenstemmende palladiumkompleks. H^5 resoneer as 'n doeblet van doeblette die verste veldafwaarts by $\delta 10.04$. Die koppelingskonstante vir koppeling van H^5 met H^6 is 8.3 Hz en die waarde van koppeling met H^7 is 1.3 Hz. Die waardes stem ooreen met wat verkry is vir komplekse **7b** en **9b**. H^2 toon die grootste veldopwaartse verskuiwing relatief tot die ooreenstemmende sein in die ligandvoorloper. Soos by komplekse **6a** en **6b** is die rede hiervoor naamlik dat die positiewe lading in die kompleks waarskynlik grootendeels op die metaal voorkom en die resonanseffek van die N-atoom nie so groot invloed op die ontskerming van H^2 het soos in die ligandvoorlopers nie. Die chemiese verskuiwings van H^6 en H^8 val saam met die van twee fenieleringprotone en vertoon as 'n multiplet. Die fenieleringprotone resoneer, anders as in die ligand voorloper, nie as 'n enkele multiplet nie, maar eerder as drie multipllette.

Die karbeenkoolstofatoom resoneer by $\delta 213.4$ as 'n triplet met koppelingskonstante van 29.2 Hz. Verder resoneer C^3 , C^{10} en C^5 ook veldafwaarts in vergelyking met die seine van die ooreenstemmende koolstofatome in die ligandvoorloper. Dit stem ooreen met wat verkry is vir die ander nikkelkomplekse asook vir die ooreenstemmende palladiumkompleks.

Die P-atome resoneer as 'n singlet by $\delta 16.86$. Hoewel effens veldopwaarts relatief tot die ander nikkelkomplekse, stem dit steeds goed ooreen met die chemiese verskuiwing van ander N-heterosikliese Ni(II)-karbeenkomplekse.¹¹ Die singlet-sein dui op 'n *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande teenoor mekaar. Die *trans*-rangskikking van die PPh_3 -ligande is bevestig deur die strukturebepaling van **10**. Die PF_6^- teenioon resoneer in die ^{31}P -KMR-spektrum as 'n septet by $\delta -143.9$ met 'n fosfor-fluoor koppelingskonstante van 710.4 Hz.

Tabel 2.26 KMR-data van kompleks **10**

Toekenning	δ / dpm [#]
¹H-KMR	
H ⁵	10.04 (1H, dd, ³ J _{H-H} = 8.3 Hz, ⁴ J _{H-H} = 1.3 Hz)
Ph	8.33 (2H, m)
H ⁷	7.77 (1H, m)
Ph	7.69 (1H, m)
H ⁶ , H ⁸ , Ph	7.57 (4H, m)
H ² , Ph	7.32 (31H, m)
NMe	4.04 (s)
¹³C-KMR	
C ⁴	213.4 (t, ² J _{P-C} = 29.2 Hz)
C ³	142.8 (s)
C ¹⁰	138.3 (s)
C ²	137.1 (s)
C ⁵	136.2 (s)
C ⁷	134.7 (s)
Ph _{orto}	134.4 (m)
C ⁹ , Ph _{para}	131.1 (s)
Ph	130.0 (s)
Ph	129.8 (s)
Ph	129.7 (s)
Ph	129.6 (s)
Ph	129.3 (s)
Ph	129.1 (s)
Ph _{meta} , Ph _{ipso}	128.3 (m)
C ⁶	127.8 (s)
C ⁸	117.9 (s)
NMe	43.7 (s)
³¹P-KMR	
PPh ₃	16.86 (s)
PF ₆ ⁻	-143.9 (septet, ¹ J _{F-P} = 710.4 Hz)

δ gerapporteerd relatief tot die oplosmiddelperskuiwing, nl. CD₂Cl₂

Massaspektrometriese analise

Die molekulêre ioon van die ioonpaar is weereens nie waarneembaar in die FAB-massaspektra van die komplekse nie. Slegs die katioon is waargeneem as die piek met die hoogste m/z waarde, maar van lae intensiteit. Die komplekse toon soortgelyke fragmentasiepatrone met die verlies van een PPh_3 -ligand en die chloried. Die massaspektrometriese data vir komplekse **6** - **10** word in Tabel 2.27-2.31 getoon.

Tabel 2.27. Massaspektrometriese data van komplekse **6a** en **6b**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentioon
6a	760	5	$[\text{M} - \text{BF}_4]^+$
	498	16	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3]^+$
	463	3	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$
6b	760	25	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$
	498	76	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3]^+$
	463	5	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$

Tabel 2.28. Massaspektrometriese data van kompleks **7b**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentioon
7b	774	6	$[\text{M} - \text{BF}_4]^+$
	512	23	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3]^+$
	476	5	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$

Tabel 2.29. Massaspektrometriese data van komplekse **8a** en **8b**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentioon
8a	774	6	$[\text{M} - \text{BF}_4]^+$
	512	16	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3]^+$
	477	4	$[\text{M} - \text{BF}_4 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$
8b	774	4	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$
	512	11	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3]^+$
	477	3	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3 - \text{Cl}]^+$

Tabel 2.30. Massaspektrometriese data van kompleks **9b**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
9b	810	22	$[M]^+$
	548	60	$[M - PPh_3]^+$
	512	16	$[M - PPh_3 - Cl]^+$

Tabel 2.31. Massaspektrometriese data van kompleks **10**

Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentoos
10	836	7	$[M - PF_6]^+$
	574	29	$[M - PF_6 - PPh_3]^+$
	539	7	$[M - PF_6 - PPh_3 - Cl]^+$

Struktuurbevestigings

Die kristal- en molekulêre struktuurbevestiging van komplekse **6a**, **7a**, **8a**, **8b**, **9a**, **9b** en **10** is gedoen deur gebruik van enkelkristal X-straalkristallografie. Geen kort intermolekulêre interaksies kom voor in die eenheidsel van die strukture nie. Die kristalroosters word georganiseer deur Van der Waals interaksies.

Soortgelyk as in die palladiumkomplekse, kom die sentrale metaalatoom van die kationiese nikkelkarbeenkomplesse almal in 'n verwronge vierkantvlakomgewing voor met die karbeenciligand byna loodreg georiënteer tot hierdie vlak. Die tussenvlak-diëderhoek wissel in die nikkelkomplekse van 85.69 - 89.82 °. Soos wat waargeneem is in die ^{13}C - en ^{31}P -KMR-spektra, is die PPh_3 -ligande in al die nikkelkomplekse *trans* tot mekaar gerangskik.

Die nikkel-karbeenkoolstofbindingslengtes wissel van 1.858(3) Å tot 1.879(2) Å en val gemaklik in die 1.83 – 1.98 Å gebied soos waargeneem vir 'n verskeidenheid Ni(II)-karbeenkomplesse.^{7,11,27,28,29,30} Soos waargeneem vir die palladiumkomplekse, is die effek van die ligande op die onderskeie metaal-karbeenbindingslengtes dus baie klein. Daar is nie 'n betekenisvolle verskil tussen die Ni-Cl bindingslente van die *r*NHC-komplesse en dié van die NHC-komplesse (**8a** en **8b**) soos waargeneem in die geval van die palladiumkomplekse nie. Die Ni-Cl bindingslengtes wissel van 2.192(2) Å tot 2.207(1) Å in die nikkelkomplekse wat dui op 'n soortgelyke *trans*-invloed van die karbeenciligande in die komplekse. Die Ni-Cl

²⁷ W. A. Herrmann, J. Schwartz, M. G. Gardiner en M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **575**, 80.

²⁸ R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins en A. A. Danopoulos, *Organometallics*, 1999, **18**, 4584-4590.

²⁹ R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock en P. T. Gomes, *Organometallics*, 2001, **20**, 2611-2615.

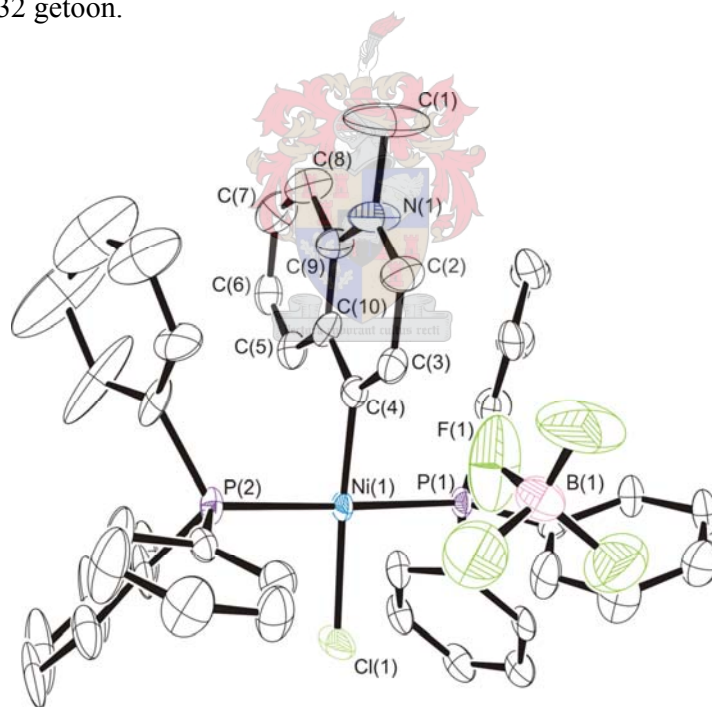
³⁰ S. Winston, N. Stylianides, A. A. D. Tulloch, J. A. Wright en A. D. Danopoulos, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2813-2820.

bindingslengtes verskil ook nie betekenisvol van die 2.203(1) Å bindingslengte gerapporteer vir die diaminokarbeenkompleks *trans*-chloro(*N,N*-dimetielimidasool-2-ilideen)bis(trifeniel-fosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat nie.⁷

Die C-C bindingslengtes stem ooreen met waardes gerapporteer vir gekonjugeerde aromatiese ringe.²⁴ Vervolgens word die molekulêre strukture van die onderskeie komplekse in groter besonderhede bespreek. Die figure is gegenereer met ORTEP-III³¹ vir Windows met 'n waarskynlikheidsgraad van 50%.

Struktuurbepaling van **6a**

Die molekulêre struktuur van kompleks **6a** word in Fig. 2.6 getoon. Die kompleks kristalliseer as geel kristalle in die monokliniese ruimtegroep *Pbcn*. Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry deur pentaan stadig te laat diffundeer in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **6a** in metileenchloried. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.32 getoon.



Figuur 2.6 Die molekulêre struktuur van kompleks **6a**. Die waterstofatome en metileenchloriedoplosmiddelmolekule is weggelaat uit die figuur.

Die sentrale metaalatoom van die kationiese nikkelkompleks kom voor in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing met afwykings vanaf die vlak deur Ni(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(4) van

³¹ L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

-0.029(2), 0.139(2), -0.129(2), -0.126(2) en 0.155(3) Å. Die twee fosfienligande is *trans* ten opsigte van mekaar gerangskik. Die karbeenligand is byna loodreg georiënteer tot hierdie kleinste kwadrantevlak, met 'n tussenvlak-diëderhoek van 89.28 °.

Tabel 2.32 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **6a**

Ni(1)-C(4)	1.868(8)	N(1)-C(9)	1.41(1)
Ni(1)-P(1)	2.224(2)	N(1)-C(1)	1.49(1)
Ni(1)-P(2)	2.234(2)	N(1)-C(2)	1.34(1)
Ni(1)-Cl(1)	2.192(2)	C(2)-C(3)	1.40(1)
C(4)-C(10)	1.42(1)	C(3)-C(4)	1.39(1)
C(9)-C(10)	1.40(1)		
C(4)-Ni(1)-Cl(1)	170.1(3)	C(4)-C(10)-C(9)	122.2(7)
P(1)-Ni(1)-P(2)	174.8(1)	C(10)-C(9)-N(1)	117.4(7)
P(1)-Ni(1)-C(4)	89.6(2)	C(9)-N(1)-C(2)	121.3(7)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	89.9(1)	N(1)-C(2)-C(3)	121.4(8)
P(2)-Ni(1)-C(4)	89.9(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.6(8)
P(2)-Ni(1)-Cl(1)	91.5(1)	C(3)-C(4)-C(10)	117.2(7)

Die nikkkel-C(karbeen) bindingslengte van 1.868(8) Å verskil nie betekenisvol van die 1.874(6) Å bindingslengte gerapporteer vir *trans*-chloor(2-metoksie-1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifeniel fosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat nie.⁷

Ontbindingsproduk

Ten spyte van vele pogings kon 'n enkelkristal geskik vir X-straalkristallografie van kompleks **7a** of **7b** nie verkry word nie. Die komplekse kristalliseer as dun geel naalde. Met een van die pogings is die struktuur van 'n moontlike ontbindingsproduk onverwags verkry. Die molekulêre struktuur van dié produk word in Fig. 2.7 getoon.

Die KMR-spektra, asook die MS van kompleks **7b** het nie die teenwoordigheid van enige neweproduk of enige ongereageerde ligandvoorloper (**IIb**) getoon nie. Daaruit kan afgelei word dat die konsentrasie van die neweproduk te laag was om dit waar te neem, of dat ontbinding van die kompleks tydens die kristallasieproses moes plaasgevind het. Die ontbindingsproduk kristalliseer as geel vierkantige kristalle in die ortorombiese ruimtegroep *Pbcn*. Die C(4)-C(4') bindingslengte is 1.493 Å. Die teenwoordigheid van twee triflaarione dui op 'n dikatioon.

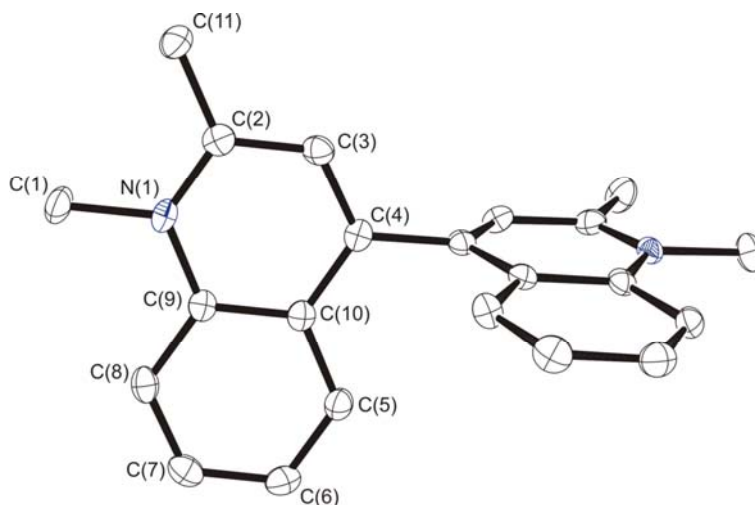
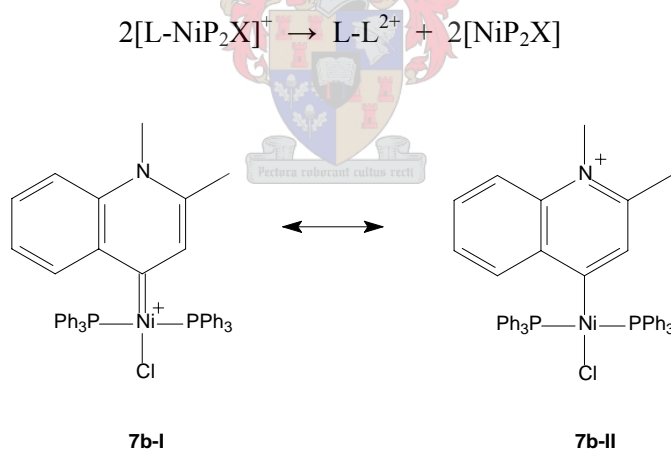


Fig. 2.7 Die molekulêre struktuur van die dikatioon in die ontbindingsproduk van kompleks **7b**. Die waterstofatome, metileenchloriedoplosmiddelmolekuul en triflaateenione is weggelaat uit die figuur.

Indien die ontbindingsproduk uit die kompleks self gevorm het, impliseer dit 'n bimolekulêre reduktiewe eliminاسie. Die bydraende struktuur **7b-II** (Skema 2.9) speel 'n belangriker rol as die struktuur met 'n karbeenbinding (**7b-I** in Skema 2.9), wat dan waarskynlik gevolg word deur selfreduksie:



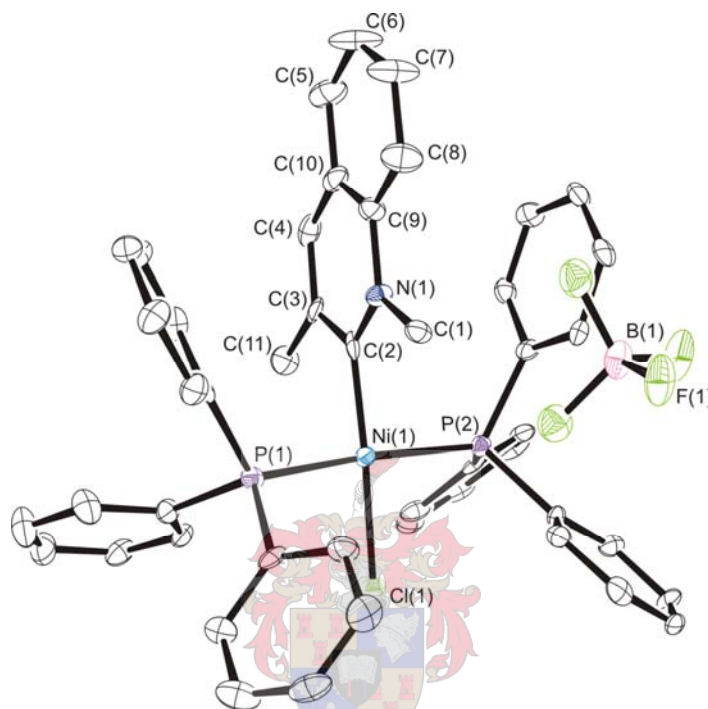
Skema 2.9 Bydraende strukture van kompleks **7b**.

Strukturbepaling van **8a** en **8b**

Die molekulêre struktuur van kompleks **8a** word in Fig. 2.8 getoon en die van kompleks **8b** in Fig. 2.9. Die komplekse kristalliseer albei as geel kristalle, **8a** in die ortorombiese ruimtegroep $Pca2_1$ en **8b** in die monokliniese ruimtegroep $P2_1/c$. Deur pentaan stadig te laat diffundeer in gekonsentreerde oplossings van komplekse **8a** en **8b** onderskeidelik in

metileenchloried. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke van kompleks **8a** word in Tabel 2.33 getoon en die van **8b** in Tabel 2.34.

Albei die sentrale metaalatome van die kationiese nikkelkompleks kom soos reeds bespreek in effens verwronge vierkantvlakomgewings voor. **8a** toon afwykings vanaf die vlak deur Ni(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(2) van -0.010(1), 0.102(2), -0.111(1), -0.111(1) en 0.111(2) Å.

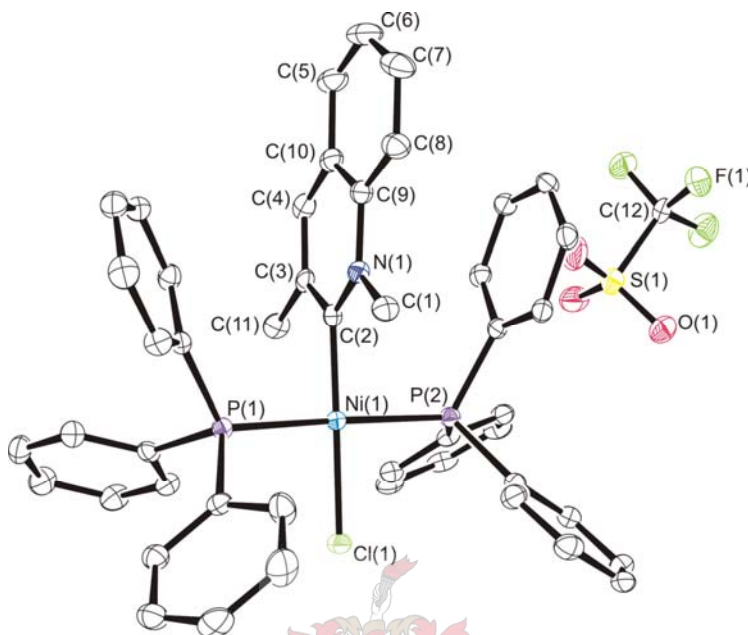


Figuur 2.8 Die molekulêre struktuur van kompleks **8a**. Die waterstofatome en metileenchloried oplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

Tabel 2.33 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **8a**

Ni(1)-C(2)	1.873(5)	N(1)-C(9)	1.400(6)
Ni(1)-P(1)	2.224(1)	C(9)-C(10)	1.396(7)
Ni(1)-P(2)	2.333(1)	C(4)-C(10)	1.410(7)
Ni(1)-Cl(1)	2.200(1)	C(3)-C(4)	1.364(7)
N(1)-C(2)	1.354(6)	C(3)-C(11)	1.495(7)
N(1)-C(1)	1.461(6)	C(2)-C(3)	1.439(7)
C(2)-Ni(1)-Cl(1)	174.5(2)	C(2)-N(1)-C(9)	124.2(4)
P(1)-Ni(1)-P(2)	172.6(1)	N(1)-C(9)-C(10)	117.5(4)
P(1)-Ni(1)-C(2)	93.7(2)	C(9)-C(10)-C(4)	119.9(5)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	86.8(1)	C(10)-C(4)-C(3)	120.9(5)
P(2)-Ni(1)-C(2)	90.7(1)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(5)
P(2)-Ni(1)-Cl(1)	89.4(1)	C(3)-C(2)-N(1)	117.5(4)

8b toon afwykings van -0.010(1), -0.064(1), 0.073(1), 0.074(1) en -0.072(1) Å vanaf dieselfde vlak. Die twee fosfienligande in albei komplekse is *trans* teenoor mekaar gerangskik. In albei komplekse is die karbeen ligand soos gewoonlik byna loodreg georiënteer tot hierdie kleinstekwadravevlak, met 'n tussenvlak-diëderhoeke van 85.69 ° in **8a** en 89.17 ° in **8b**.



Figuur 2.9 Die molekulêre struktuur van kompleks **8b**. Die waterstofatome en metileenchloried oplosmiddelmolekule is weggelaat uit die figuur.

Tabel 2.34 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **8b**

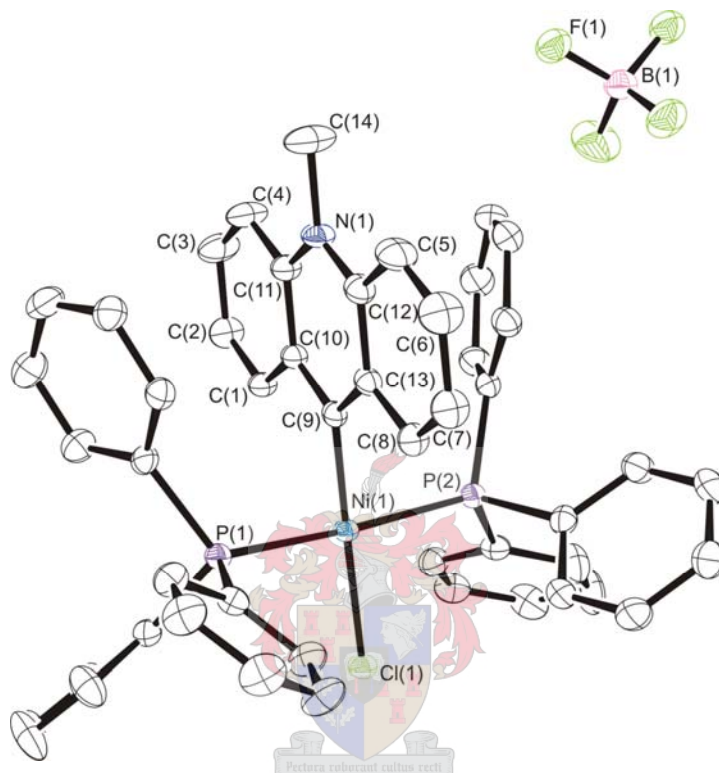
Ni(1)-C(2)	1.879(2)	N(1)-C(9)	1.393(3)
Ni(1)-P(1)	2.234(1)	C(9)-C(10)	1.406(3)
Ni(1)-P(2)	2.242(1)	C(4)-C(10)	1.409(3)
Ni(1)-Cl(1)	2.201(1)	C(3)-C(4)	1.356(3)
N(1)-C(2)	1.343(3)	C(3)-C(11)	1.504(3)
N(1)-C(1)	1.471(3)	C(2)-C(3)	1.432(3)
C(2)-Ni(1)-Cl(1)	176.5(1)	C(2)-N(1)-C(9)	123.8(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)	175.38(2)	N(1)-C(9)-C(10)	117.9(2)
P(1)-Ni(1)-C(2)	92.3(1)	C(9)-C(10)-C(4)	118.9(2)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	88.86(2)	C(10)-C(4)-C(3)	121.5(2)
P(2)-Ni(1)-C(2)	89.7(1)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)
P(2)-Ni(1)-Cl(1)	89.42(2)	C(3)-C(2)-N(1)	118.2(2)

Die nikkel-C(karbeen) bindingslengte van 1.873(5) Å in **8a** en 1.879(2) Å in **8b** verskil nie betekenisvol van dié van die nikkel-C(karbeen) bindingslengtes in kompleks **6a** nie. Die Ni-

Cl bindingslengtes verskil ook nie betekenisvol van dié in **6a** nie, wat soortgelyke *trans*-invloede van die karbeenligande in die drie komplekse aandui.

Struktuurbepaling van **9a** en **9b**

Die molekulêre struktuur van kompleks **9a** word in Fig. 2.10 getoon en dié van kompleks **9b** in Fig. 2.11.



Figuur 2.10 Die molekulêre struktuur van kompleks **9a**. Die waterstofatome en metileenchloriedoplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

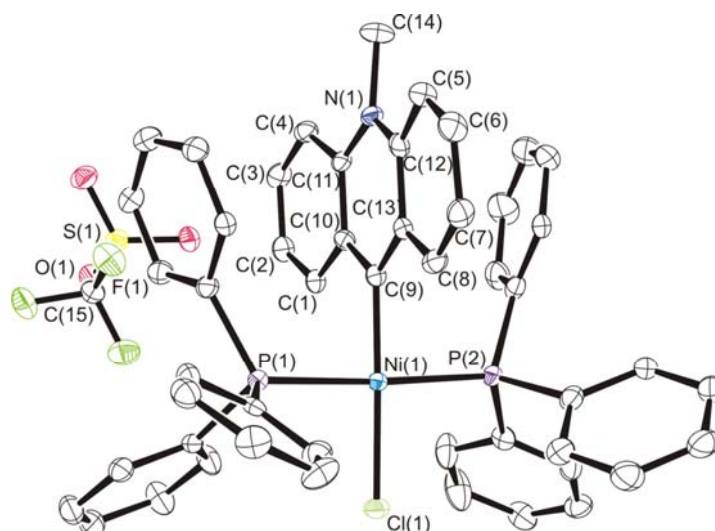
Tabel 2.35 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **9a**

Ni(1)-C(9)	1.858(3)	N(1)-C(11)	1.369(4)
Ni(1)-P(1)	2.249(1)	N(1)-C(14)	1.477(4)
Ni(1)-Cl(1)	2.207(1)	N(1)-C(12)	1.369(4)
C(9)-C(10)	1.408(4)	C(12)-C(13)	1.423(4)
C(10)-C(11)	1.422(4)	C(9)-C(13)	1.414(4)
C(9)-Ni(1)-Cl(1)	177.7(1)	C(10)-C(11)-N(1)	119.2(3)
P(1)-Ni(1)-P(2)	173.42(3)	C(11)-N(1)-C(12)	122.3(2)
P(1)-Ni(1)-C(9)	87.48(2)	N(1)-C(12)-C(13)	119.1(3)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	92.43(2)	C(12)-C(13)-C(9)	120.8(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(3)	C(13)-C(9)-C(10)	118.0(3)

Kompleks **9a** kristalliseer as geel kristalle in die ortorombiese ruimtegroep *Pnma* en **9b** as rooi kristalle in die trikliniese ruimtegroep *P* $\bar{1}$. 'n Kristallografiese spieëlvlak loop deur die vlak van die heterosikliese karbeenligand, Pd, Cl, B, F(2) en F(3) in **9a**. Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry deur pentaan stadig te laat diffundeer in 'n gekonsentreerde oplossing van komplekse **9a** en **9b** onderskeidelik in metileenchloried. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke van kompleks **9a** word in Tabel 2.35 getoon en die van **9b** in Tabel 2.36.

Albei die sentrale metaalatome van die kationiese nikkelkomplekse kom voor in effens verwronge vierkantvlakomgewings. **9a** toon afwykings deur Ni(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(9) van -0.027(1), 0.012(1), 0.000(0), 0.000(0) en 0.015(1) Å vanaf dié vlak. **9b** toon afwykings van 0.009(2), -0.004(1), 0.000(0), 0.000(0) en -0.005(1) Å vanaf dieselfde vlak. Die twee fosfienligande is *trans* teenoor mekaar gerangskik in albei komplekse. Die karbeenligand is byna loodreg georiënteer tot hierdie kleinste kwadratevlak in albei komplekse, met 'n tussenvlak-diëderhoek van 88.49 ° in **9a** en 89.46 ° in **9b**.

Die nikkel-C(karbeen) bindingslengte van 1.858(3) Å in **9a** en 1.865(4) Å in **9b** verskil nie betekenisvol van dié van kompleks **6a** nie. Die Ni-Cl bindingslengtes is effens langer (0.009-0.015 Å) as dié van kompleks **6a**. Daar is egter nie 'n betekenisvolle verskil tussen die Ni-Cl bindingslengtes van die *r*NHC-komplekse **9a** en **9b** en die NHC-komplekse **8a** en **8b** nie, wat soortgelyke *trans*-invloede van die karbeenligande kan aandui.



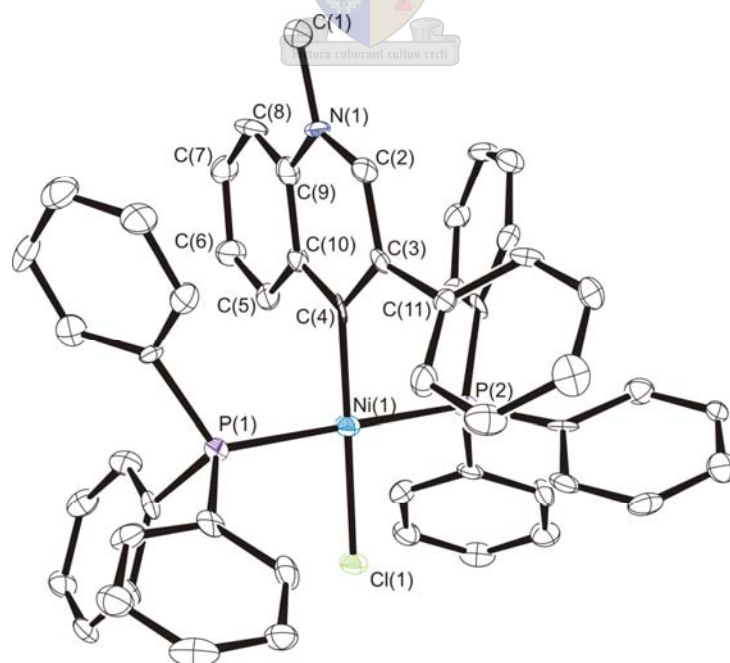
Figuur 2.11 Die molekulêre struktuur van kompleks **9b**. Die waterstofatome is weggelaat uit die figuur.

Tabel 2.36 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **9b**

Ni(1)-C(9)	1.865(4)	N(1)-C(11)	1.366(6)
Ni(1)-P(1)	2.244(1)	N(1)-C(14)	1.479(5)
Ni(1)-P(2)	2.234(1)	N(1)-C(12)	1.375(6)
Ni(1)-Cl(1)	2.201(1)	C(12)-C(13)	1.433(6)
C(9)-C(10)	1.411(6)	C(13)-C(9)	1.408(6)
C(10)-C(11)	1.428(6)		
C(9)-Ni(1)-Cl(1)	178.6(1)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(4)
P(1)-Ni(1)-P(2)	176.5(1)	C(10)-C(11)-N(1)	119.7(4)
P(1)-Ni(1)-C(9)	88.4(1)	C(11)-N(1)-C(12)	121.5(4)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	90.47(4)	N(1)-C(12)-C(13)	119.6(4)
P(2)-Ni(1)-C(9)	88.3(1)	C(12)-C(13)-C(9)	120.1(4)
P(2)-Ni(1)-Cl(1)	92.93(4)	C(13)-C(9)-C(10)	118.3(4)

Struktuurbepaling van **10**

Die molekulêre struktuur van kompleks **10** word in Fig. 2.12 getoon. Die kompleks kristalliseer as geel kristalle in die monokliniese ruimtegroep $P2_1/c$. Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry deur eter stadig te laat diffundeer in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **10** in chloorbenseen. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.37 getoon.



Figuur 2.12 Die molekulêre struktuur van kompleks **10**. Die waterstofatome, PF_6^- teenioon en chloorbenseen oplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

Die sentrale metaalatoom van die kationiese nikkelkompleks kom soos in die ander komplekse in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing voor met afwykings vanaf die vlak deur Ni(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(4) van 0.046(2), 0.047(2), -0.073(1), -0.073(1) en 0.053(2) Å onderskeidelik. Die twee fosfienligande is soos in die ander komplekse *trans* teenoor mekaar gerangskik. Die karbeenligand is byna loodreg georiënteer tot hierdie kleinstekwadratedvlak, met 'n tussenvlak diëderhoek van 89.82 °.

Die nikkel-C(karbeen) bindingslengte van 1.865(6) Å verskil nie betekenisvol van die nikkel-C(karbeen) bindingslengte van die ander nikkel komplekse nie. Die Ni-Cl bindingslengte van 2.203(2) Å verskil ook nie betekenisvol van die in komplekse **8a** en **8b** nie.

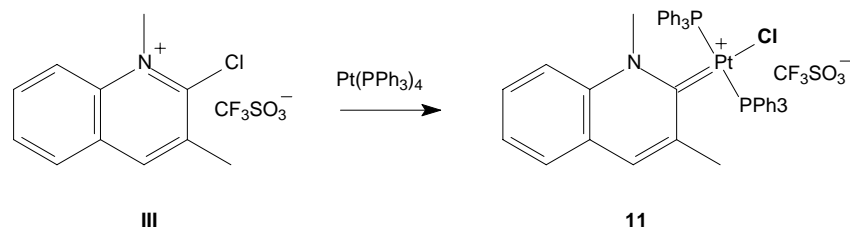
Tabel 2.37 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **10**

Ni(1)-C(4)	1.865(6)	N(1)-C(9)	1.373(7)
Ni(1)-P(1)	2.256(2)	N(1)-C(1)	1.484(7)
Ni(1)-P(2)	2.241(2)	N(1)-C(2)	1.319(7)
Ni(1)-Cl(1)	2.203(2)	C(2)-C(3)	1.399(7)
C(4)-C(10)	1.429(8)	C(3)-C(4)	1.412(7)
C(9)-C(10)	1.417(8)		
C(4)-Ni(1)-Cl(1)	179.2(2)	C(4)-C(10)-C(9)	120.9(5)
P(1)-Ni(1)-P(2)	173.7(1)	C(10)-C(9)-N(1)	118.7(5)
P(1)-Ni(1)-C(4)	92.4(2)	C(9)-N(1)-C(2)	121.0(5)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	86.9(1)	N(1)-C(2)-C(3)	122.8(5)
P(2)-Ni(1)-C(4)	98.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	119.4(5)
P(2)-Ni(1)-Cl(1)	91.6(1)	C(3)-C(4)-C(10)	116.4(5)

2.2.4. Sintese en spektroskopiese karakterisering van die platinum kompleks **11**

In die huidige studie is die sintese van een platinum-NHC-kompleks uitgevoer. Die kationiese karbeenkompleks van platinum (**11**) is op soortgelyke wyse as die palladium- en nikkelkomplekse berei deur die oksidatiewe addisie van die ligand voorloper (**IIIb**) aan Pt(PPh₃)₄ (Skema 2.10). Die reaksie is oornag by kamertemperatuur in THF uitgevoer. Geen presipitasie was in die reaksiemengsel teenwoordig nie en die produk is geïsoleer deur die oplosmiddel *in vacuo* te verwyder en die residu te was met pentaan om enige ongereageerde Pt(PPh₃)₄ te verwyder. Die produk was egter nie analities suiwer nie en het gekompliseerde KMR-spektra gelewer. Die vorming van [PtCl(PPh₃)₃]⁺ as neweproduk in oksidatiewe

addisiereaksies aan $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ is bekend.³² Dit wil egter voorkom of ander platinum-fosfienspesies ook teenwoordig is. Enkelkristalle geskik vir X-straalkristallografie is egter verkry, waar daar in die verlede³² probleme ondervind is met kristallisatie van die platinumkomplekse weens die teenwoordigheid van die nuwe produkte. Die kristaldata, sowel as die massaspektrometriese data word in die onderstaande paragrawe weergegee.



Skema 2.10 Die sintese van die platinumkompleks **11**.

Massaspektrometriese analise

Die massaspektrometriese data vir kompleks **11** word in Tabel 2.38 getoon. Die molekulêre ioon van die ioonpaar is nie waarneembaar in die FAB-massaspektra van die komplekse nie. Slegs die kation word waargeneem as die piek met die hoogste m/z -waarde, maar van lae intensiteit. Die verlies van een PPh_3 -ligand word waargeneem. Die $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ - en $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -fragmente waargeneem mag fragmentasies van die bekende $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_3]^+$ byproduk wees, alhoewel die piek wat hiermee ooreenstem nie teenwoordig is nie.

Tabel 2.38 Massaspektrometriese data van kompleks **11**

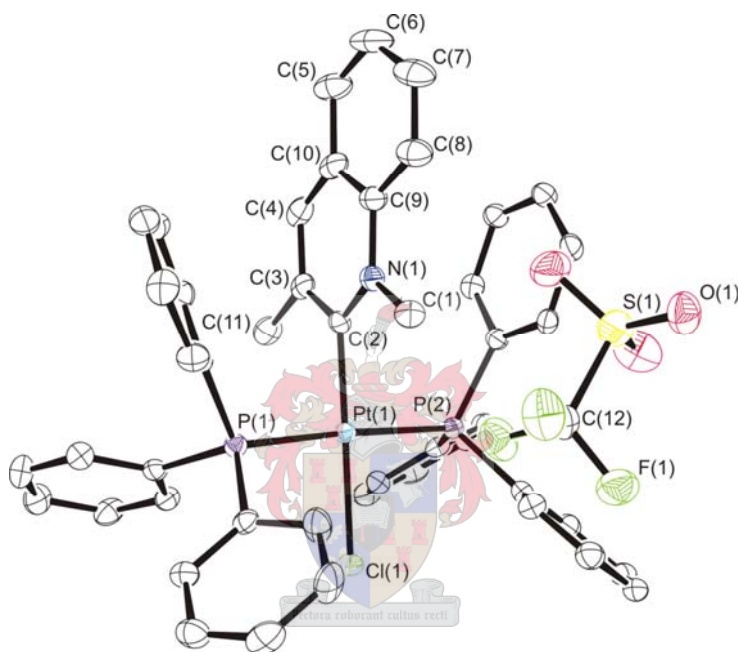
Kompleks	m/z	Relatiewe Intensiteit / %	Fragmentioon
11	982	10	$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]^+$
	912	51	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$
	720	33	$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$
	614	22	$[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{PPh}_3]^+$

Struktuurbeplating

Die kristal- en molekulêre struktuurbeplating van kompleks **11** is deur middel van enkelkristal X-straalkristallografie uitgevoer. Geen kort intermolekulêre interaksies kom voor in die eenheidsel van die struktuur nie. Die kristalrooster word georganiseer deur Van der Waals interaksies.

³² G. R. Julius, Ph. D. Tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2005, p. 66.

Die molekulêre struktuur van kompleks **11** word in Fig. 2.13 getoon. Die kompleks kristalliseer as kleurlose kristalle in die monokliniese ruimtegroep $P2_1/c$. Die ruimtegroep is dieselfde as in die geval van die nikkelkompleks **8b** sowel as die palladiumkompleks **3a**, alhoewel die teenioon van dié kompleks verskil. Enkelkristalle geskik vir kristallografiese analise is verkry deur pentaan stadig te laat diffundeer in 'n gekonsentreerde oplossing van kompleks **11** in metileenchloried. Geselekteerde bindingslengtes- en hoeke word in Tabel 2.39 getoon. Die figure is gegenereer met ORTEP-III³³ vir Windows met 'n waarskynlikheidsgraad van 50%.



Figuur 2.13 Die molekulêre struktuur van kompleks **11**. Die waterstofatome en metileenchloried oplosmiddelmolekuul is weggelaat uit die figuur.

Die sentrale metaalatoom van die kationiese platinumkompleks kom soos in die geval van die palladium- en nikkelkomplekse in 'n effens verwronge vierkantvlakomgewing voor met afwykings vanaf die vlak deur Pt(1), Cl(1), P(1), P(2) en C(2) van -0.006(1), -0.044(1), 0.049(1), 0.049(1) en -0.049(1) Å onderskeidelik. Die twee PPh₃-ligande is *trans* teenoor mekaar gerangskik. Die karbeen ligand is byna loodreg georiënteer tot hierdie kleinste kwadrantvlak, met 'n tussenvlak diëderhoek van 89.02 °, wat goed vergelyk met dié van dié van die nikkelkompleks **8b** sowel as die palladiumkompleks **3a**.

³³ L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

Tabel 2.39 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **11**

Pt(1)-C(2)	1.992(4)	N(1)-C(9)	1.395(5)
Pt(1)-P(1)	2.324(1)	C(9)-C(10)	1.408(6)
Pt(1)-P(2)	2.315(1)	C(4)-C(10)	1.409(7)
Pt(1)-Cl(1)	2.370(1)	C(3)-C(4)	1.363(6)
N(1)-C(2)	1.345(5)	C(3)-C(11)	1.502(6)
N(1)-C(1)	1.473(5)	C(2)-C(3)	1.438(6)
C(2)-Pt(1)-Cl(1)	177.7(1)	C(2)-N(1)-C(9)	123.8(4)
P(1)-Pt(1)-P(2)	175.7(0)	N(1)-C(9)-C(10)	118.0(4)
P(1)-Pt(1)-C(2)	90.4(1)	C(9)-C(10)-C(4)	118.9(4)
P(1)-Pt(1)-Cl(1)	88.9(0)	C(10)-C(4)-C(3)	121.5(4)
P(2)-Pt(1)-C(2)	93.0(1)	C(4)-C(3)-C(2)	119.6(4)
P(2)-Pt(1)-Cl(1)	87.8(0)	C(3)-C(2)-N(1)	118.1(4)

Die platinum-C(karbeen) bindingslengte van 1.992(4) Å val gemaklik in die 1.982 – 1.996 Å gebied waargeneem vir 'n verskeidenheid Pt(II) karbeenkomplekse.^{34,35,36} Al die C-C bindingslengtes stem ooreen met waardes gerapporteer vir gekonjugeerde aromatiese ringe.²⁴

2.3 Gevolgtrekkings

N-heterosikliese karbeenkomplekse, en in besonder N-heterosikliese karbeenkomplekse met die hetero-atoom verwyder van die karbeenkoolstofatoom, van palladium is suksesvol berei en gekarakteriseer. Deur 'n meer polêre oplosmiddel, naamlik THF, in plaas van tolueen te gebruik, kon NHC- en *r*NHC-komplekse van nikkel ook berei en eenduidig gekarakteriseer word deur X-straalkristallografie. Die komplekse is berei deur die oksidatiewe addisie van kinoliniumsoute aan M(PPh₃)₄ (M = Pd, Ni). Die oksidatiewe addisie van 'n kinoliniumsout aan Pt(PPh₃)₄ lewer ook die verlangde produk, alhoewel 'n aantal neweprodukte ook gevorm word.

Kristallografiese analyses het getoon dat die kationiese komplekse in 'n verwronge vierkantvlakomgewing voorkom, met die karbeenligand byna loodreg tot dié vlak. Die *r*NHC-ligande in die palladiumkomplekse toon 'n effens sterker *trans*-invloed as die NHC-ligand met 'n α -stikstofatoom, wat dui op beter σ -donor eienskappe van die *r*NHC-ligande. Die

³⁴ B. Crociani, F. Di Bianca, F. Benetollo en G. Bombieri, *J. Chem. Research (M)*, 1992, 2316-2352.

³⁵ R. A. Michelin, G. Facchin, D. Braga en P. Sobatino, *Organometallics*, 1986, **5**, 2265-2274.

³⁶ M. Basato, F. Benetollo, G. Fachin, R. A. Michelin, M. Mozzon, S. Pugliese, P. Sgarbosa, S. M. Sbovato en A. Tassan, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 454-462.

nikkelkomplekse verskil egter nie betekenisvol wat betref Ni-Cl bindingslengtes nie. Die effek van die ligandsubstituente op die onderskeie metaal-karbeenbindingslengtes in die palladium- sowel as die nikkel-komplekse is minimaal.

Suiwer, eenduidig gekarakteriseerde karbeenkomplekse van palladium en nikkel is dus gesintetiseer en die katalitiese aktiwiteit van sulke komplekse is daarna bepaal in C,C-koppelingsreaksies, soos in Hoofstuk 3 beskryf word.

2.4 Eksperimentele prosedures

2.4.1 Algemene prosedures en instrumentasie

Alle reaksies is onder argon uitgevoer deur gebruik te maak van standaard Schlenk- en vakuümlyntegnieke. Oplosmiddels is vooraf gedroog en vars gedistilleer onder stikstof voor gebruik. THF, diëtieleter en pentaan is vooraf oor KOH gedroog, waarna dit oor natriumdraad gedroog en gedistilleer is. Bensofenoon is as indikator gebruik vir THF en diëtieleter, terwyl bensofenoon en diëtileenglikoldimetieleter as indikator gebruik is vir pentaan. Metileenchloried en asetonitriël is oor CaH_2 gedroog en gedistilleer.

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ³⁷ en $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ³⁸ is berei volgens literatuurvoorskrifte. Die ligandvoorloper **V** is berei volgens die metode beskryf deur Meth-Cohn.¹⁵ Die chemikalieë, 4-chlorokinolien (Aldrich), 4-chlorokinoldien (Aldrich), 2-chloro-3-metielkinolien (Acros Organics), 9-chloroakridien (Acros Organics), $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (Aldrich), metieltrifluorometaansulfonaat (Aldrich) en $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (Aldrich) is aangekoop en sonder verdere suiwering gebruik.

Smeltpunte is bepaal met 'n Stuart SMP3 apparaat in onverseelde kapillêre buisies, en die waardes is ongekorreerd. Elementanalise en MS (FAB) analyses is by die Universiteit van die Witwatersrand uitgevoer. Die massaspektra (FAB) is opgeneem met 'n VG 70 SEQ apparaat (70 eV, in 'n *m*-nitrobensoielalkohol matriks). KMR-spektra is opgeneem met 'n Varian Unity Inova 400 MHz spektrometer (^1H -KMR by 399.94 MHz, ^{13}C -KMR by 100.58 MHz, ^{31}P -KMR by 161.90 Hz; δ gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwings of eksterne verwysing van 85% H_3PO_4 vir ^{31}P).

³⁷ F. Ozawa, in *Synthesis of Organometallic Compounds*, red. S. Komiya, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, p. 286.

³⁸ W. A. Herrmann, K. Öfele en C. E. Zybille, in *Synthetic Methods of organometallic and Inorganic Chemistry*, red. W. A. Herrmann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997, vol. 7, p. 77.

2.4.2 Bereidings en prosedures

2.4.2.1 Die bereiding van 4-chloro-N-metielkinolinium tetrafluoroboraat (Ia)

Die ligandvoorloper, 4-chlorokinolien (0.65 g, 4.0 mmol), is in 'n mengsel van metileenchloried (10 cm³) en asetonitriël (30 cm³) opgelos. Die oksoniumsout, [Me₃O][BF₄] (0.76 g, 5.1 mmol), is bygevoeg oor 'n tydperk van 30 minute. Die reaksiemengsel is oornag by kamertemperatuur geroer, waarna die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die residu is met THF (3 × 20 cm³) gewas en 'n kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer. Die versamelde presipitaat is opgelos in asetonitriël en deur die selliet gewas. Die asetonitriël oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer met diëtieleter. Die produk ('n kleurlose mikrokristallyne poeier) is *in vacuo* gedroog.

Opbrengs: 0.90 g, 85%

Smeltpunt: 163 - 165 °C

2.4.2.2 Die bereiding van 4-chloro-N-metielkinolinium trifluorometaansulfonaat (Ib)

Dieselfde prosedure soos beskryf in die voorafgaande paragraaf is gevolg vir die alkilering van 4-chlorokinolien (0.77 g, 4.7 mmol) met metieltrifluorometaansulfonaat (0.53 cm³, 4.7 mmol). Die triflaat is drupsgewys bygevoeg oor 30 minute. Die produk is verkry as 'n kleurlose mikrokristallyne poeier.

Opbrengs: 0.89 g, 58%

Smeltpunt: 159 - 163 °C

2.4.2.3 Die bereiding van 4-chloro-2-metiel-N-metielkinolinium tetrafluoroboraat (IIa)

Dieselfde prosedure soos beskryf in Afdeling 2.4.2.1 is gevolg vir die alkilering van 4-chlorokinolien (0.71 g, 4.0 mmol) met [Me₃O][BF₄] (0.59 g, 4.0 mmol). Nadat die reaksiemengsel oornag geroer is, is met behulp van dunlaagchromatografie bepaal dat daar nog ongereageerde 4-chlorokinolien teenwoordig was in die reaksiemengsel. 'n Verdere 3 mmol oksoniumsout is oor 30 minute by die reaksiemengsel gevoeg en dit is weereens oornag by kamertemperatuur geroer. Daarna is weereens met behulp van dunlaagchromatografie bepaal dat daar steeds ongereageerde 4-chlorokinolien teenwoordig was. Nadat dit met THF gewas, gefiltreer en drooggedamp is, is die residu met 'n minimum hoeveelheid koue metileenchloried gewas in 'n poging om van die ongereageerde 4-chlorokinolien onslae te raak. Die produk ('n wit mikrokristallyne poeier) is *in vacuo* gedroog.

Opbrengs: 0.30 g, 27%

Smeltpunt: 131 - 136 °C

2.4.2.4 Die bereiding van 4-chloro-2-metielkinolinium trifluorometaansulfonaat (IIb)

Dieselfde prosedure soos beskryf in Afdeling 2.4.2.2 is gevolg vir die alkilering van 4-chlorokinaldien (0.71 g, 4.0 mmol) met metieltrifluorometaansulfonaat (0.54 cm³, 4.8 mmol). Nadat die reaksiemengsel oornag by kamertemperatuur geroer is, was dit ligpers van kleur. Die skoon, gedroogde produk is egter 'n kleurlose mikrokristallyne poeier.

Opbrengs: 0.31 g, 91%

Smeltpunt: 169 - 174 °C

2.4.2.5 Die bereiding van 2-chloro-3-metiel-N-metielkinolinium tetrafluoroboraat (IIIa)

Dieselfde prosedure soos beskryf in Afdeling 2.4.2.1 is gebruik vir die alkilering van 2-chloro-3-metielkinolien (0.53 g, 3.0 mmol) met [Me₃O][BF₄] (0.89 g, 6.0 mmol). Nadat die reaksiemengsel oornag by kamertemperatuur geroer is, het dunlaagchromatografie getoon dat daar steeds ongereageerde 2-chloro-3-metielkinolien in die reaksiemengsel teenwoordig is. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder, die residu is met THF (3 × 20 cm³) gewas en 'n kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer. Die versamelde presipitaat is opgelos in asetonitriël en deur die selliet gewas. Nadat die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is, is die residu met 'n minimum hoeveelheid koue metileenchloried gewas om van die ongereageerde 2-chloro-3-metielkinolien ontslae te raak. Die produk ('n kleurlose mikrokristallyne poeier) is *in vacuo* gedroog.

Opbrengs: 0.40 g, 47%

Smeltpunt: 183 - 185 °C

2.4.2.6 Die bereiding van 2-chloro-3-metiel-N-metielkinolinium trifluorometaansulfonaat (IIIb)

Dieselfde prosedure soos beskryf in Afdeling 2.4.2.2 is gevolg vir die alkilering van 2-chloro-3-metielkinolien (0.75 g, 4.2 mmol) met metieltrifluorometaansulfonaat (0.48 cm³, 4.2 mmol). Die produk ('n kleurlose mikrokristallyne poeier) is *in vacuo* gedroog.

Opbrengs: 0.99 g, 69%

Smeltpunt: 185 - 188 °C

2.4.2.7 Die bereiding van 9-chloro-N-metielakridinium tetrafluoroboraat (IVa)

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.1 is effens aangepas vir die alkilering van 9-chloroakridien (0.86 g, 4.0 mmol) met $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (1.18, 8.0 mmol). Die kleur van die reaksiemengsel het verdonker en dit het fluoresserend geraak met byvoeging van die oksoniumsout. Die reaksiemengsel is gerefluks vir 16 ure, waarna met dunlaagchromatografie vasgestel is dat daar nog heelwat ongereageerde 9-chloroakridien teenwoordig is. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder, waarna die residu met THF ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) gewas en 'n kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet uitgevoer is. Die versamelde presipitaat is opgelos in asetonitriël en deur die selliet gewas. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Die helder geel produk is in 20 cm^3 koue metileenchloried gesuspendeer en oor voorafgedroogde silika gefiltreer en verder met drie 20 cm^3 porsies metileenchloried gewas. Die geel produk is deur die silika gewas met asetonitriël, waarna dit met diëtieleter gepresipiteer is en *in vacuo* gedroog is. Die produk kon nie analities suiwer geïsoleer word nie, en 'n smeltpunt is nie bepaal nie.

Opbrengs van ruproduk: 0.35 g, 28%

2.4.2.8 Die bereiding van 9-chloro-N-metielakridinium trifluorometaansulfonaat (IVb)

Dieselfde prosedure soos beskryf in Afdeling 2.4.2.2 is gevolg vir die alkilering van 9-chloorakridien (0.85 g, 4.0 mmol) met metieltrifluorometaansulfonaat (0.45 cm^3 , 4.0 mmol). Die kleur van die reaksiemengsel het verdonker en het fluoresserend geraak terwyl die triflaet bygedrup is. Nadat dit vir 'n paar minute by kamertemperatuur geroer is, het 'n geel presipitaat begin vorm. Die suiwer produk ('n helder geel poeier) is *in vacuo* gedroog.

Opbrengs: 1.31 g, 87%

Smeltpunt: 227 - 230 °C

2.4.2.9 Die sintese van trans-chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifeniel-fosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (I)

Die ligandvoorloper **Ia** (0.33 g, 1.0 mmol) is saam met $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.16 g, 1.0 mmol) gesuspendeer in 40 cm^3 tolueen en oornag by 60 °C geroer. Nadat dit vir 'n paar minute verhit

is, was 'n ligkleurige presipitaat reeds sigbaar. Die reaksiemengsel is afgekoel na kamertemperatuur en 'n kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer. Die versamelde presipitaat is met tolueen ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) gewas, waarna dit in metileenchloried opgelos en deur die selliet gewas is. Die oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer met pentaan. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is kleurlose kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.65 g, 73%

Smeltpunt: 198 - 203 °C (ontbind)

2.4.2.10 Die sintese van *trans-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)-bis(trifenelfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (2a)*

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.9 is gebruik vir die sintese van **2a**. Die ligandvoorloper **IIa** (0.34 g, 1.0 mmol) is saam met $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1.16 g, 1 mmol) gesuspendeer in 40 cm^3 tolueen en oornag by 60 °C geroer. Die reaksiemengsel het 'n ligte pers kleur gehad. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is kleurlose kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.70 g, 77%

Smeltpunt: 206 - 207 °C (ontbind)



2.4.2.11 Die sintese van *trans-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)-bis(trifenelfosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat (2b)*

Die ligandvoorloper **IIb** (0.273g, 0.80 mmol) is saam met $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.92 g, 0.80 mmol) gesuspendeer in tolueen (40 cm^3) en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Pers presipitasie was alreeds sigbaar na die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is. 'n Kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer en die versamelde presipitaat met tolueen ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) gewas, waarna dit in asetonitriël opgelos is en deur die selliet gewas is. Die oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer deur die byvoeging van diëtieleter. Na herkristallisering vanuit 'n asetonitriëloplossing is kleurlose kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.80 g, 82%

Smeltpunt: 186 - 191 °C

2.4.2.12 Die sintese van cis- en trans-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)-bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (3a)

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.9 is gebruik in die sintese van **3a**. Die ligandvoorloper **IIIa** (0.11 g, 0.40 mmol) is saam met Pd(PPh₃)₄ (0.46 g, 0.40 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ tolueen en oornag by 60 °C geroer. Die produk was wit van kleur wanneer droog, maar in oplossing het dit 'n ligte geel kleur aangeneem. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is kleurlose (*trans*-**3a**) en geel (*cis*-**3a**) kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.29 g, 74%

Smeltpunt: 216 - 220 °C

2.4.2.13 Die sintese van cis- en trans-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)-bis(trifenielfosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat (3b)

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.11 is gebruik in die sintese van **3b**. Die ligand voorloper **IIIb** (0.34 g, 1.0 mmol) is saam met Pd(PPh₃)₄ (1.16 g, 1.0 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ tolueen en oornag by kamertemperatuur geroer. Die produk was kleurloos wanneer droog, maar in oplossing het dit 'n ligte geel kleur aangeneem. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is kleurlose (*trans*-**3a**) en geel (*cis*-**3a**) kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.75 g, 77%

Smeltpunt: 228 - 233 °C

2.4.2.14 Die sintese van trans-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (4a)

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.9 is gebruik vir die sintese van **4a**. Die ligandvoorloper **IVa** (0.32 g, 1.0 mmol) is saam met Pd(PPh₃)₄ (1.16 g, 1.0 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ tolueen en oornag by 60 °C geroer. Die produk het 'n helder geel kleur, soortgelyk aan dié van die ligand gehad, maar was egter nie fluoresserend in oplossing nie. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is helder geel kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.57 g, 60%

Smeltpunt: 228 - 233 °C

2.4.2.15 Die sintese van *trans-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifeniel-fosfien)palladium(II) trifluorometaansulfonaat (4b)*

Die ligandvoorloper **IVb** (0.42 g, 1.10 mmol) is saam met Pd(PPh₃)₄ (1.27 g, 1.10 mmol) gesuspendeer in THF (60 cm³) en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer en die versamelde presipitaat eers met THF (2 × 20 cm³) en daarna met toluen (2 × 20 cm³) gewas, waarna dit in metileenchloried opgelos en deur die selliet gewas is. Die oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer deur die byvoeging van pentaan. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is helder geel kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.87 g, 78%

Smeltpunt: 236 - 240 °C

2.4.2.16 Die sintese van *cis-chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)-bis(trifeniel-fosfien)palladium(II) heksafluorofosfaat (5)*

Die ligandvoorloper **V** (0.63g, 1.57 mmol) is saam met Pd(PPh₃)₄ (1.81 g, 1.57 mmol) gesuspendeer in THF (60 cm³) en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer en die versamelde presipitaat eers met THF (2 × 20 cm³) en daarna met toluen (2 × 20 cm³) gewas, waarna dit in metileenchloried opgelos en deur die selliet gewas is. Die oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer deur die byvoeging van pentaan. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is kleurlose kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 1.0 g, 64%

Smeltpunt: 219 - 223 °C (ontbind)

2.4.2.17 Die sintese van *trans-chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifeniel-fosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (6a)*

Die ligandvoorloper **Ia** (0.53 g, 2.0 mmol) is saam met Ni(PPh₃)₄ (2.22 g, 2.0 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ toluen en oornag by 60 °C geroer. 'n Presipitaat was sigbaar na die

reaksiemengsel oornag geroer is. Die reaksiemengsel is afgekoel na kamertemperatuur en 'n kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer. Die versamelde presipitaat is met toluen ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) gewas, waarna dit in metileenchloried opgelos en deur die selliet gewas is. Die blou-groen oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer met pentaan. Deur die blou-groen produk herhaaldelik met asetonitriël te was, kon 'n klein hoeveelheid geel poeier geïsoleer word. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloried oplossing is slegs enkele geel kristalle van die produk verkry. Die smeltpunt is nie bepaal nie, aangesien die paar geïsoleerde kristalle gou ontbind het.

Opbrengs van kruproduk: 0.20 g, 12%

2.4.2.18 Die sintese van *trans-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(tri-fenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (6b)*

Die ligandvoorloper **Ib** (0.49 g, 1.50 mmol) is saam met $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (1.66 g, 1.50 mmol) gesuspendeer in THF (40 cm^3) en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Geel presipitaat was alreeds sigbaar na die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is. 'n Kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer en die geïsoleerde produk met toluen ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) gewas, waarna dit in metileenchloried opgelos is en deur die selliet gewas is. Die oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die produk gepresipiteer deur die byvoeging van pentaan. Na herkristallisering vanuit 'n asetonitriël oplossing is geel kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 1.1 g, 82%

Smeltpunt: 132 - 138 °C (ontbind)

2.4.2.19 Die sintese van *trans-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(tri-fenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (7a)*

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.17 is gebruik vir die sintese van **7a**. Die ligandvoorloper **Ila** (0.06 g, 0.23 mmol) is saam met $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26 g, 0.23 mmol) gesuspendeer in 40 cm^3 toluen en oornag by 60 °C geroer. 'n Pers presipitaat was alreeds sigbaar na die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is. Die produk was pienk-pers van kleur. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloried oplossing is slegs enkele geel

kristalle van die produk verkry. Die smeltpunt is nie bepaal nie, aangesien die paar geïsoleerde kristalle gou ontbind het.

Opbrengs van ruproduk: 0.036 g, 18%

2.4.2.20 Die sintese van *trans-chloro(1,2-dimetiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(tri-fenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (7b)*

Die ligandvoorloper **IIb** (0.20g, 0.70 mmol) is saam met $\text{Ni(PPh}_3)_4$ (0.77 g, 0.70 mmol) gesuspendeer in THF (40 cm³) en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Geel presipitaat was alreeds sigbaar na die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is. 'n Kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer en die versamelde presipitaat met THF (3 × 20 cm³) gewas, waarna dit in asetonitriël opgelos is en deur die selliet gewas is. Die pienkerige oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die geel produk gepresipiteer deur die byvoeging van diëtleter. Na herkristallisering vanuit 'n asetonitriël oplossing is geel kristalle van die produk verkry.

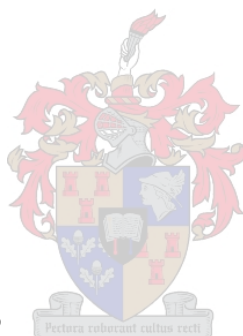
Opbrengs: 0.50 g, 77%

Smeltpunt: 146 - 150 °C (ontbind)

Elementalanalise:

Gevind: C, 62.01; H, 4.22; N, 1.97%

Bereken vir $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{ClF}_3\text{NNiO}_3\text{P}_2\text{S}$: C, 62.33, H, 4.47, N, 1.51%



2.4.2.21 Die sintese van *trans-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(tri-fenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (8a)*

Die ligandvoorloper **IIIa** (0.32 g, 1.14 mmol) is saam met $\text{Ni(PPh}_3)_4$ (1.26 g, 1.14 mmol) gesuspendeer in toluen (40 cm³) en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Presipitaat was sigbaar na die reaksiemengsel oornag geroer is. 'n Kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer en die versamelde presipitaat met toluen (3 × 20 cm³) gewas, waarna dit in metileenchloried opgelos is en deur die selliet gewas is. Die pienk oplossing is *in vacuo* gekonsentreer en die pienk produk gepresipiteer deur die byvoeging van pentaan. Na herkristallisering vanuit 'n asetonitriël oplossing is 'n poeier, geel van kleur, asook enkele geel kristalle verkry. Die smeltpunt is nie bepaal nie, aangesien die paar geïsoleerde kristalle gou ontbind het.

Opbrengs van ruproduk: 0.21 g, 22%

2.4.2.22 Die sintese van *trans-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (8b)*

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.18 is gebruik in die sintese van **8b**. Die ligandvoorloper **IIIb** (0.41 g, 1.20 mmol) is saam met Ni(PPh₃)₄ (1.33 g, 1.20 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ THF en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Geel presipitaat was alreeds sigbaar na die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is en na 'n uur was die hele reaksiemengsel geel. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloried oplossing is geel kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.94 g, 85%

Smeltpunt: 229 - 234 °C

2.4.2.23 Die sintese van *trans-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (9a)*

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.21 is gebruik in die sintese van **9a**. Die ligandvoorloper **IVa** (0.39 g, 1.25 mmol) is saam met Ni(PPh₃)₄ (1.39 g, 1.25 mmol), opgelos in 40 cm³ toluen, oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Presipitasie was sigbaar na die reaksiemengsel oornag geroer is. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is 'n poeier, geel van kleur, sowel as enkele geel kristalle van die produk verkry. Die smeltpunt is nie bepaal nie, aangesien die paar geïsoleerde kristalle gou ontbind het.

Opbrengs van ruproduk: 0.36 g, 32%

2.4.2.24 Die sintese van *trans-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (9b)*

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.18 is gebruik in die sintese van **3b**. Die ligandvoorloper **IVb** (0.45 g, 1.18 mmol) is saam met Ni(PPh₃)₄ (1.31 g, 1.18 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ THF en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Geel presipitaat was sigbaar na die reaksiemengsel oornag geroer is. Ongereageerde ligandvoorloper is saam met die THF deur die selliet gewas tydens die kannulafiltrasie. Die produk was helder geel van

kleur gewees. Na herkristallisering vanuit 'n metileenchloriedoplossing is rooi kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.22 g, 19%

Smeltpunt: 132 - 138 °C

2.4.2.25 Die sintese van *trans-chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)-bis(trifenielfosfien)nikkel(II) heksafluorofosfaat (10)*

Die prosedure beskryf in Afdeling 2.4.2.18 is gebruik vir die sintese van **10**. Die ligandvoorloper **V** (0.50 g, 1.25 mmol) is saam met Ni(PPh₃)₄ (1.39 g, 1.25 mmol) gesuspendeer in 40 cm³ THF en oornag by kamertemperatuur geroer. 'n Geel presipitasie was alreeds sigbaar na die reaksiemengsel vir slegs 'n paar minute geroer is. Van die produk het op die selliet agtergebly toe dit in metileenchloried opgelos en deurgewas is. Na herkristallisering vanuit 'n asetonitrieloplossing is geel kristalle van die produk verkry.

Opbrengs: 0.47 g, 38%

Smeltpunt: 196 - 199 °C

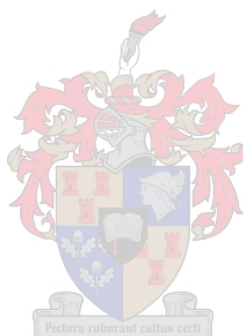
2.4.2.26 Die sintese van *trans-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)platynum(II) trifluorometaansulfonaat (11)*

Die ligandvoorloper **IIIb** (0.08 g, 0.24 mmol) is saam met Pt(PPh₃)₄ (0.30 g, 0.24 mmol) gesuspendeer in THF (40 cm³) en oornag by kamertemperatuur geroer. Geen presipitasie was teenwoordig in die reaksiemengsel na dit oornag geroer is nie. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Die residu is met pentaan (3 × 20 cm³) gewas en 'n kannulafiltrasie oor voorafgedroogde selliet is uitgevoer. Die versamelde liggeel presipitaat is in metileenchloried opgelos en deur die selliet gewas. Die geel oplossing is *in vacuo* gekonsentreer. Soos dit gekonsentreer is, het dit 'n pienkerige kleur aangeneem. 'n Ligpienk produk is gepresipiteer deur die byvoeging van diëtleter. Die produk neem steeds 'n geel kleur in oplossing aan. Die produk is nie analities suiwer nie.

Opbrengs van ruproduk: 0.22 g, 86%

2.4.3 Kristal- en molekulêre struktuurbepalings

Die X-straaldiffraksie data is opgeneem met 'n Bruker SMART Apex CCD diffraktometer³⁹ met Mo-K α grafietmonochroomstraling ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) by 100 K. Redusering van data is uitgevoer volgens standaardmetodes van die sagtewarepakket Bruker SAINT.⁴⁰ Empiriese korreksies is aangebring met behulp van SCALEPACK⁴¹ en die hantering van SMART-data is gedoen met SADABS⁴². Die strukture is opgelos met direkte metodes of deur die interpretasie van 'n Patterson-sintese. Alle atoomkoördinate, uitsluitend die van H-atome, is verfyn deur die gebruik van anisotropiese verplasingparameters met die program SHELX-97⁴³ deur die X-Seed⁴⁴ koppelvlak. Die H-atome is in berekende posisies geplaas.



³⁹ SMART (Version 5.620), Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2003.

⁴⁰ SAINT (Version 6.45), Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2003.

⁴¹ L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.

⁴² SADABS (Version 2.05), Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2002.

⁴³ G. M. Sheldrick, *SHELXL97 Program for Crystal Structure Analysis*, Universiteit van Göttingen, 1997.

⁴⁴ L. J. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, 2001, **1**, 189-191.

2.4.3.1 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)-bis(trifenielfosfen)palladium(II) tetrafluoroboraat (1)

Enkelkristalle van kompleks **1**, geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning is verkry deur dampdiffusie van eter in 'n asetonitrieloplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.40.

Tabel 2.40 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **1**

Chemiese formule	[C ₄₆ H ₃₉ ClNP ₂ Pd]BF ₄ ·2CH ₃ CN
<i>M_r</i>	978.49
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	30.974(3), 18.573(2), 21.870(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 133.644(1), 90
Volume (Å ³)	9104.5(15)
Kleur, vorm	kleurloos, blok
<i>Z</i>	8
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.592
<i>θ</i> (°)	2.56-24.41
<i>F</i> (000)	4000
Kristalgrootte (mm ³)	0.3 × 0.2 × 0.15
<i>hkl</i> -gebiede	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Refleksies opgeneem	25047
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8642
Parameters	577
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	1.35
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.77
Maksimum verskuiwing/esd	0.001
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0496
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1219
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.016

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.2 Die struktuurbeplanning van *cis*- en *trans*-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenilfosfien)palladium(II) tetrafluoroboraat (**3a**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van beide die *cis*- en *trans*-isomere van kompleks **3a** is verkry deur dampdiffusie van eter in 'n asetonitriël oplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir die *cis*-isomeer is opgesom in Tabel 2.41 en vir die *trans*-isomeer in Tabel 2.42. Enige oplosmiddel wat in die struktuur van die *trans*-isomeer teenwoordig mag wees, asook die tetrafluoroboraat teenioon, is tydens die verfyning noodgedwonge verwyder met die Platon *Squeeze*-funksie.

Tabel 2.41 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks *cis*-**3a**

Chemiese formule	[C ₄₇ H ₄₁ CINP ₂ Pd]BF ₄ .CH ₃ CN
<i>M_r</i>	951.46
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	34.771(3), 12.113(1), 23.8580(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 119.495(2), 90
Volume (Å ³)	8746.0(14)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	8
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.613
<i>θ</i> (°)	2.21-27.81
<i>F</i> (000)	3888
Kristalgrootte (mm ³)	0.1 × 0.1 × 0.05
<i>hkl</i> -gebiede	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 42 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Refleksies opgeneem	23621
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8305
Parameters	544
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.89
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.61
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0440
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.0969
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.064

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabel 2.42 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks *trans-3a*

Chemiese formule	C ₄₇ H ₄₁ ClNP ₂ Pd
<i>M_r</i>	823.60
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.513(2), 10.823(2), 32.760(5)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 93.360(3), 90
Volume (Å ³)	4428.8(13)
Kleur, vorm	kleurloos, blok
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.582
<i>θ</i> (°)	2.49-20.52
<i>F</i> (000)	1692
Kristalgrootte (mm ³)	0.15 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Refleksies opgeneem	23463
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8412
Data/parameters	8412/471
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.97
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-1.04
Maksimum verskuiwing/esd	0.001
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0702
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1639
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	0.938
$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $; $wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	

2.4.3.3 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)-bis(trifenielfosfen)palladium(II) tetrafluoroboraat (**4a**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **4a** is verkry deur dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **4a** is opgesom in Tabel 2.43.

Tabel 2.43 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **4a**

Chemiese formule	[C ₅₀ H ₄₁ ClNP ₂ Pd]BF ₄ .CH ₂ Cl ₂
<i>M_r</i>	1031.36
Kristalsisteem	ortorombies
Ruimtegroep	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	28.859(3), 14.212(2), 11.035(1)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 90, 90
Volume (Å ³)	4525.6(9)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.712
<i>θ</i> (°)	2.32-27.35
F(000)	2096
Kristalgrootte (mm ³)	0.2 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 35 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Refleksies opgeneem	24093
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	4488
Parameters	320
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	1.00
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.32
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0416
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.0930
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.113

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.4 Die struktuurbeplanning van *cis*-chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfien)palladium(II) heksafluorofosfaat (5)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **5** is verkry deur dampdiffusie van eter in 'n chloroformoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.44.

Tabel 2.44 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **5**

Chemiese formule	[C ₅₂ H ₄₃ ClNP ₂ Pd]PF ₆ ·2CHCl ₃
<i>M</i> _r	1269.46
Kristalsisteem	triklinies
Ruimtegroep	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.802(2), 14.779(3), 18.240(3)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	76.684(3), 75.859(4), 76.773(4)
Volume (Å ³)	2701.3(8)
Kleur, vorm	kleurloos, plaat
<i>Z</i>	21
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.838
<i>θ</i> (°)	2.18-20.62
<i>F</i> (000)	1280
Kristalgrootte (mm ³)	0.2 × 0.2 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Refleksies opgeneem	25996
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	10972
Parameters	650
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	1.32
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-1.33
Maksimum verskuiwing/esd	0.001
<i>R</i> 1 (<i>F</i> _o ² > 2σ <i>F</i> _o ²)	0.0805
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1785
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.027
$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $; $wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	

2.4.3.5 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1-metiel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)-bis(trifenieelfosfen)nikkel(II) tetrafluoroboraat (**6a**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **6a** verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.45.

Tabel 2.45 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **6a**

Chemiese formule	[C ₄₆ H ₃₉ ClNNiP ₂]BF ₄ ·2CH ₂ Cl ₂
<i>M_r</i>	1018.54
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	22.567(3), 22.160(3), 18.545(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 90, 90
Volume (Å ³)	9274(2)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	8
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.827
<i>θ</i> (°)	2.32-23.83
<i>F</i> (000)	4176
Kristalgrootte (mm ³)	0.15 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Refleksies opgeneem	49367
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8825
Parameters	560
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	1.65
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-1.34
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.1138
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.3375
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.032

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.6 Die strukturebepaling van die dikationiese ontbindingsproduk

In 'n poging om enkel kristalle van kompleks **7b** te verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks, is enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese strukturebepaling van 'n ontbindingsproduk verkry. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.46.

Tabel 2.46 Kristaldata en verfyningsparameters van die ontbindingsproduk

Chemiese formule	[C ₂₂ H ₂₂ N ₂][2CF ₃ SO ₃ .CH ₂ Cl ₂]
<i>M_r</i>	697.05
Kristalsisteem	ortorombies
Ruimtegroep	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	19.922(3), 11.077(2), 12.973(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 90, 90
Volume (Å ³)	2862.8(7)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	5
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.747
<i>θ</i> (°)	3.17-24.32
<i>F</i> (000)	1424
Kristalgrootte (mm ³)	0.2 × 0.15 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Refleksies opgeneem	14800
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	2714
Parameters	197
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.57
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.24
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F</i> _o ² > 2σ <i>F</i> _o ²)	0.0532
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1232
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.153

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.7. Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfien)nikkel(II) tetrafluoroboraat (8a)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **8a** verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.47.

Tabel 2.47 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **8a**

Chemiese formule	[C ₄₇ H ₄₁ ClNiP ₂](BF ₄).CH ₂ Cl ₂
<i>M_r</i>	947.64
Kristalsisteem	ortorombies
Ruimtegroep	<i>Pca</i> ₂₁
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	31.740(5), 12.836(2), 10.820(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 90, 90
Volume (Å ³)	4408.2(12)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.747
<i>θ</i> (°)	2.28-22.44
<i>F</i> (000)	1952
Kristalgrootte (mm ³)	0.15 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 38 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Refleksies opgeneem	83545
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8261
Parameters	542
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.67
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.39
Maksimum verskuiwing/esd	0.001
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0551
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1108
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.015

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.8 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenilfosfen)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (**8b**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **8b** is verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.48.

Tabel 2.48 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **8b**

Chemiese formule	[C ₄₇ H ₄₁ ClNiP ₂](CF ₃ SO ₃ ·CH ₂ Cl ₂)
<i>M_r</i>	1009.90
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.408(2), 11.194(2), 32.497(4)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 95.675(2), 90
Volume (Å ³)	4491.2(10)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.785
<i>θ</i> (°)	2.17-26.70
<i>F</i> (000)	2080
Kristalgrootte (mm ³)	0.15 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -38 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Refleksies opgeneem	24195
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8508
Parameters	598
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.52
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.38
Maksimum verskuiwing/esd	0.001
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0373
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.0909
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.033

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.9 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)-bis(trifenielfosfen)nikkel(II) tetrafluoroboraat (**9a**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **9a** verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.49.

Tabel 2.49 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **9a**

Chemiese formule	[C ₅₀ H ₄₁ ClNP ₂ Pd]BF ₄ .CH ₂ Cl ₂
<i>M_r</i>	983.67
Kristalsisteem	ortorombies
Ruimtegroep	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	29.025(2), 14.100(1), 10.904(0)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 90, 90
Volume (Å ³)	4462.2(6)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.741
<i>θ</i> (°)	2.34-26.73
F(000)	2024
Kristalgrootte (mm ³)	0.3 × 0.2 × 0.2
<i>hkl</i> -gebiede	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Refleksies opgeneem	23915
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	4417
Parameters	320
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.92
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.25
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0364
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.0970
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.034

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.10 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1-metiel-1,9-dihidroakridien-9-ilideen)-bis(trifenilfosfen)nikkel(II) trifluorometaansulfonaat (**9b**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **9b** is verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.50. Enige oplosmiddel wat in die struktuur teenwoordig mag wees, is tydens die verfyning noodgedwonge verwyder met die Platon *Squeeze*-funksie.

Tabel 2.50 Kristaldata en verfyningsparameters van kompleks **9b**

Chemiese formule	[C ₅₀ H ₄₁ CINP ₂ Ni]CF ₃ SO ₃
<i>M_r</i>	961.04
Kristalsisteem	triklinies
Ruimtegroep	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.520(1), 13.803(1), 17.321(1)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	89.583(1), 75.771(1), 88.563(1)
Volume (Å ³)	2437.1(3)
Kleur, vorm	geel, blok
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.614
<i>θ</i> (°)	1.21-25.68
F(000)	992
Kristalgrootte (mm ³)	0.15 × 0.15 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Refleksies opgeneem	13523
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	9044
Parameters	569
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.67
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.60
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0610
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1534
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.114
$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $; $wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	

2.4.3.11 Die struktuurbeplanning van *trans*-chloro(1-metiel-3-feniel-1,4-dihidrokinolien-4-ilideen)bis(trifenielfosfen)nikkel(II) heksafluorofosfaat (10)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van kompleks **10** verkry deur die dampdiffusie van eter in 'n chloorbenseenoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.51.

Tabel 2.51 Kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **10**

Chemiese formule	[C ₅₂ H ₄₃ ClNP ₂ Ni]PF ₆ ·C ₆ H ₅ Cl
<i>M_r</i>	1095.54
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11.701(3), 17.676(4), 25.081(6)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 94.280(6), 76.773(4)
Volume (Å ³)	5261(2)
Kleur, vorm	geel, plaat
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.622
<i>θ</i> (°)	2.36–16.68
<i>F</i> (000)	2256
Kristalgrootte (mm ³)	0.01 × 0.1 × 0.01
<i>hkl</i> -gebiede	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Refleksies opgeneem	22451
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	9860
Parameters	641
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	0.70
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-0.48
Maksimum verskuiwing/esd	0.000
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0775
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.1458
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	0.883

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

2.4.3.12 Die strukturbepaling van *trans*-chloro(1,3-dimetiel-1,2-dihidrokinolien-2-ilideen)bis(trifenielfosfen)platynium(II) trifluorometaan sulfonaat (**11**)

Enkelkristalle geskik vir 'n X-straalkristallografiese strukturbepaling van kompleks **11** is verkry deur die dampdiffusie van pentaan in 'n metileenchloriedoplossing van die kompleks. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is opgesom in Tabel 2.52.

Tabel 2.52 Kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **11**

Chemiese formule	[C ₄₇ H ₄₁ ClNP ₂ Pt]CF ₃ SO ₃ .CH ₂ Cl ₂
<i>M_r</i>	1146.33
Kristalsisteem	monoklinies
Ruimtegroep	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.419(1), 11.260(1), 32.753(3)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90, 95.950(2), 90
Volume (Å ³)	4555.1(7)
Kleur, vorm	kleurloos, blok
<i>Z</i>	25
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	3.429
<i>θ</i> (°)	2.45-26.40
<i>F</i> (000)	2280
Kristalgrootte (mm ³)	0.20 × 0.15 × 0.1
<i>hkl</i> -gebiede	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -38 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Refleksies opgeneem	24610
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	8657
Parameters	570
Hoogste piek (e.Å ⁻³)	2.67
Diepste holte (e.Å ⁻³)	-2.45
Maksimum verskuiwing/esd	0.002
<i>R</i> 1 (<i>F_o</i> ² > 2σ <i>F_o</i> ²)	0.0337
<i>wR</i> 2 (alle data)	0.0850
Goof op <i>F</i> ² (<i>goodness of fit</i>)	1.051

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

HOOFSTUK 3

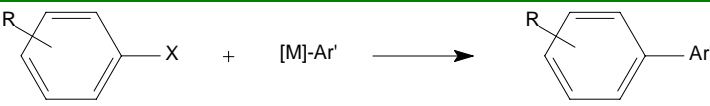
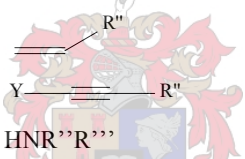
N-heterosikliese
karbeenkomplekse met
verwyderde hetero-atome as
prekatalisatore in
C,C-koppelingsreaksies



3.1 Inleiding

Palladium- en nikkelkomplekse tree op as katalisatore in 'n verskeidenheid van C,C- en C,N-koppelingsreaksies, waarvan voorbeelde in Tabel 3.1 getoon word.¹ Sulke koppelingsreaksies is 'n sleutelstap in talle prosesse van die sintetiese organiese chemie. So byvoorbeeld, bied die vinilering van arielhaliede in die Mizoroki-Heck-reaksie, 'n metode vir die sintese van intermediêre vir farmaseutiese produkte,² fyn-chemikalieë³ en boustene van polimere.⁴

Tabel 3.1 Koppelingsreaksies gekataliseer deur palladium- en nikkelkomplekse.

	
Reaksie	[M]-Ar'
Suzuki-Miyaura	Ar'-B(OH) ₂
Kumada	Ar'-MgX
Negishi	Ar'-ZnX
Stille	Ar'-Sn(R'') ₃
Hiyama	Ar'-Si(OR'')
Mizoroki-Heck	
Sonogashira	Y-CH=CH-R''
Hartwig-Buchwald Aminasie	HNR'''R'''

Die Mizoroki-Heck-reaksie word in die industrie gebruik om L-699,392 te berei, wat vir die behandeling van asma en verwante siektes gebruik word (Skema 3.1).^{5,6} Die metode is deur Merck gepubliseer. Die sintese behels drie stappe: twee Mizoroki-Heck-reaksies en 'n asimmetriese waterstofoordragreaksie. Dus word eers 'n alkohol en dan 'n sulfied verkry.

Fosfiene word tradisioneel as ligande gebruik in die palladium- en nikkelkomplekse wat as prekatalisatore optree in hierdie reaksies.⁷ As gevolg van die lug- en vogsensitiwiteit, asook die termiese onstabiliteit van fosfiene, word alternatiewe ligande ondersoek.¹

¹ A. C. Hiller en S. P. Nolan, *Platinum Metals Rev.*, 2002, **46**, 50-64.

² L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 743-749.

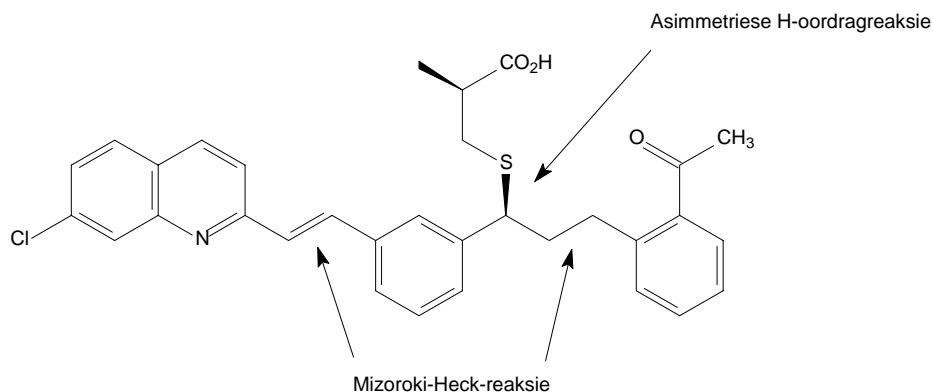
³ W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele en M. Beller, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1357-1364.

⁴ L. F. Tietze, H. Shirok, M. Wöhrmann en K. Schrader, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 2433-2444.

⁵ I. Shinkai, A. O. King en R. D. Larson, *Pure & Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1551-1556.

⁶ P. W. N. M. van Leeuwen, in *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, p. 285-286.

⁷ W. A. Herrmann, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, red. B. Cornils en W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Weinheim, 1996, vol. 1, p. 712.



Skema 3.1 Die sintese van Merck L-699,392 deur twee Mizoroki-Heck-reaksies en 'n asimetriesie H-oordragreaksie.

N-heterosikliese karbene (NHC's: *N-heterocyclic carbenes*) bied 'n uitstekende alternatief vir fosfiene.⁸ NHC's het wat betref die koördinasie aan metale en die spektroskopiese eienskappe van die resulterende komplekse baie in gemeen met organo-fosfiene (soos bespreek in Hoofstuk 1) maar toon beter termiese stabiliteit en kan sterker bind aan 'n metaalkern.^{9,10}

In 'n onlangse studie is bevind dat 'n palladium N-heterosikliese karbeenkomples waarin die hetero-atoom drie bindings verwyder is van die karbeenkoolstofatoom (*rNHC-komples*, *rNHC*: *remote N-heterocyclic carbene*), beter stabiliteit en aktiwiteit besit as vergelykbare eenvoudige NHC- en fosfienbevattende prekatalisator-komplekse in Mizoroki-Heck- en Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies.³² In bogenoemde studie is die katalitiese aktiwiteit van die *rNHC-komples A* (Skema 3.2), vergelyk met die eenvoudige, meer bekende katalitiese sisteme **B** – **E** in relatief eenvoudige Mizoroki-Heck- en Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies. Die *rNHC*-ligand in **A** is 'n een-N, seslidheterosikliese karbeen, terwyl die ligande in **B** en **C** twee-N, vyflidheterosikliese karbene is. Die vergelyking is alleenlik op elektroniese en nie op steriese basis gedoen nie, aangesien bonkige groepe afwesig is.

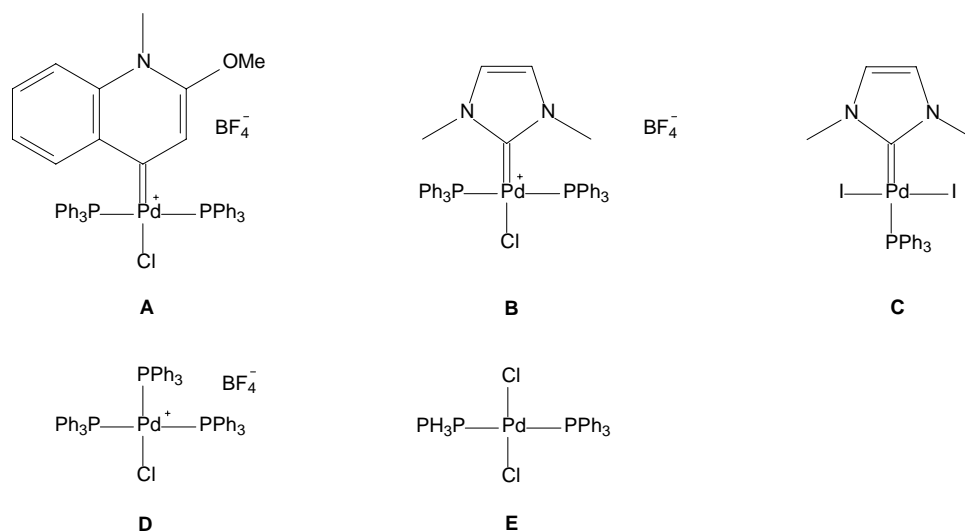
Die *rNHC-komples A* het 'n hoë effektiwiteit en dit lewer 'n hoë omset (>90%), selfs by lae konsentrasie (1×10^{-4} mol% **A**), met geen vorming van palladiumswart sigbaar na 24 uur nie.³² Die tyd-omsettingskromme (Fig. 3.1) toon duidelik die voortreflike katalitiese vermoë

⁸ V. Farina, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 1553.

⁹ L. Jafarpour en S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.*, 2001, **46**, 181.

¹⁰ W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1290-1309.

van die *r*NHC-kompleks **A**.³² Weens die hoë stabiliteit van die NHC- en veral die *r*NHC-komplekse, kan aangeneem word dat die ligande gebind bly aan die metaal tydens katalise.



Skema 3.2 *r*NHC- en NHC-katalisator voorloper-komplekse gebruik in C,C-koppelingsreaksies.

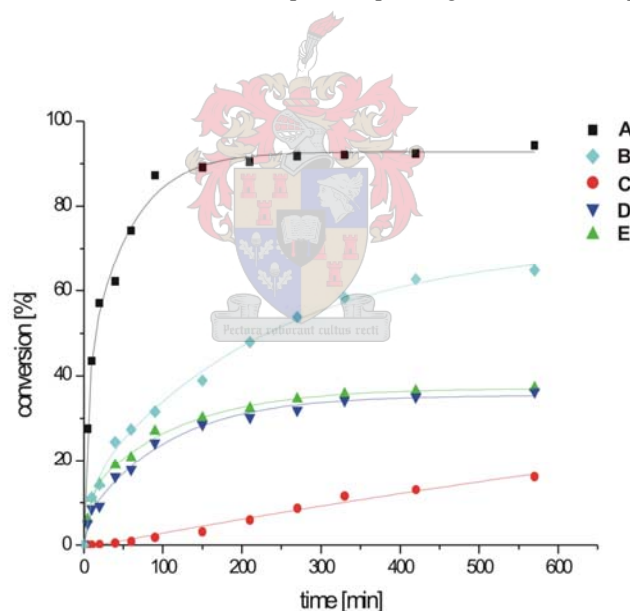
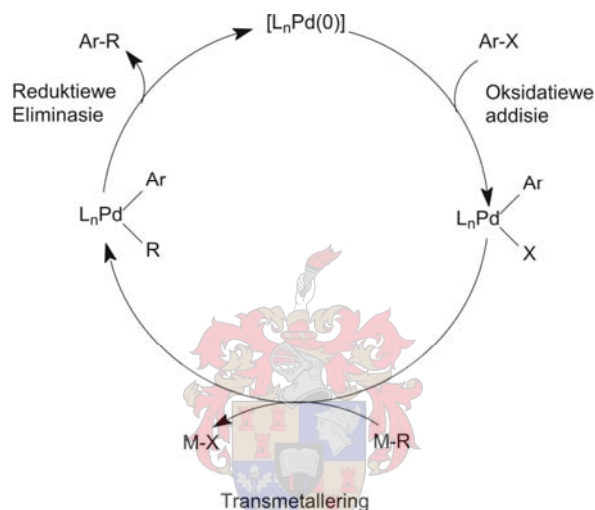


Fig. 3.1 Tyd-omsettingskurwe vir 'n Mizoroki-Heck koppeling met 0.1 mol-% [Pd] by 145 °C met DMAc as oplosmiddel, Na(OAc) as basis en *n*-butielakrilaat en bromobenseen as substrate.³²

Die algemeen aanvaarde meganisme vir kruiskoppelingsreaksies soos die Suzuki-Miyaura- en Kumada-koppelingsreaksies (Tabel 3.1), behels minstens drie stappe (Skema 3.3).¹¹ Die eerste is die oksidatiewe addisie van die arielhalied aan die aktiewe Pd(0)-katalisator. In die

¹¹ G. O. Spessard en G. L. Miessler, in *Organometallic Chemistry*, red. P. F. Corey, Prentice Hall, New Jersey, 1997, p. 421-424.

tweede stap vind 'n transmetalleringstryksie plaas om 'n Pd(II)-spesie te lewer wat dan die twee groepe bevat wat gekoppel moet word. In die finale stap vind reduktiewe eliminisie van die produk plaas om weer die aktiewe Pd(0)-katalisator te vorm. Die algemeen aanvaarde meganisme vir die Mizoroki-Heck-koppelingsreaksie¹² is soortgelyk aan die kruiskoppelingsreaksie hierbo bespreek en behels ook die aanvanklike oksidatiewe addisie van die arielhalied aan die aktiewe Pd(0)-katalisator. Hierna vind 1,2-invoeging van die alkeen in die Pd-arielbinding plaas. β -hidriedeliminisie van die produk, gevolg deur reduktiewe eliminisie van HX lewer weer die aktiewe Pd(0)-katalisator. 'n Basis word benodig om die reduktiewe eliminisie van HX te bevorder.



Skema 3.3 Algemene meganisme vir kruiskoppelingsreaksies.

Albei meganismes word natuurlik voorafgegaan deur die generering van die aktiewe katalisator. Indien 'n Pd(II)-prekatalisator gebruik word,^{13,14,15,16,17,32} sou die generering van die aktiewe katalisator, volgens die algemeen aanvaarde meganisme, dus reduksie van die prekatalisator insluit. In 'n studie deur Herrmann en medewerkers¹⁸ op die Mizoroki-Heck-reaksie is bevind dat wanneer 'n Pd(II)-prekatalisator gebruik word, die reaksie aanvanklik baie stadig verloop. Met die byvoeging van 'n reduseermiddel (hidrasien of natriumformiaat)

¹² G. O. Spessard en G. L. Miessler, in *Organometallic Chemistry*, red. P. F. Corey, Prentice Hall, New Jersey, 1997, p. 413-415.

¹³ G. A. Grasa, R. Singh, E. D. Stevens en S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **687**, 269-279.

¹⁴ D. S. McGuinness en K. J. Cavell, *Organometallics*, 2000, **19**, 741-748.

¹⁵ D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton en A. H. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 1855-1869.

¹⁶ V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gsöttmayr en W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 1602-1604.

¹⁷ X. Wang, S. Liu en G.-X. Jin, *Organometallics*, 2004, **23**, 6002-6007.

¹⁸ W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher en G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2371-2374.

neem die reaksietempo dadelik toe. Indien 'n soortgelyke kompleks met Pd(0) as katalisator gebruik word, word geen induksieperiode waargeneem nie en die katalisator is dus dadelik aktief.¹⁸ Die aktiewe katalisator kan ook *in situ* gegenereer word deur die deprotonering van 'n imidasoliumsout deur 'n basis, gevolg deur addisie aan palladium.¹⁹ 'n Studie deur Milstein en medewerkers²⁰ laat blyk dat die generering van die aktiewe katalisator as 'n Pd(0)-spesie vanaf 'n Pd(II)-PCP-tipe (PCP-tipe: versamelnaam vir 'n verskeidenheid van tridentate fosfor-koolstof-fosfor-donor ligande) kompleks onwaarskynlik is en dat 'n Pd(II)/Pd(IV) katalitiese siklus moontlik eerder ter sake is. Hierdie siklus is dus gebaseer op die oksidatiewe addisie van die arielhalied aan die Pd(II)-PCP-kompleks.

Uit die voorafgaande bespreking is dit duidelik dat die byvoeging van 'n basis gedurende katalise 'n tweeledige doel het. Dit aktiveer eerstens die katalisator,^{18,21,22} en regeneer verder die aktiewe katalisator deur reduktiewe eliminasië van HX in die Mizoroki-Heck-reaksie.²³

Dit is bekend dat die katalitiese aktiwiteit van 'n katalisator bevorder kan word deur elektronryk, bonkige ligande.^{14,24,25,26,27} Elektronryk ligande bevorder die oksidatiewe addisie van die arielhalied aan die metaalkern, terwyl die reduktiewe eliminasiestap om weer die aktiewe Pd(0)-katalisator te lewer (waar ter sake) bevorder word deur elektrononttrekkende, bonkige ligande. Indien die steriese hindering van die ligand egter groot genoeg is, sal die reduktiewe eliminasiestap bevorder word, selfs al is die ligand ook elektronskenkend.²⁷

'n Optimale katalitiese sisteem moet termies en hidrolities stabiel wees, sodat die byvoeging van 'n oormaat ligand nie nodig is om hoë omsettings te bewerkstellig nie. Dit moet verder ook hoë aktiwiteit vir 'n verskeidenheid van substrate toon by lae konsentrasies van die katalisator. Dit moet koppeling van steries gehinderde-, asook ongeaktiveerde substrate kan bewerkstellig en moet verkieslik ook by lae temperature kan funksioneer.^{28,35}

¹⁹ C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell en S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 3804-3805.

²⁰ M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom en D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11687-11688.

²¹ J. Louie en J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1996, **35**, 2359-2361.

²² M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro-Fernandez, E. D. Stevens en S. P. Nolan, *Organometallics*, 2002, **21**, 5470-5472.

²³ I. D. Hills en G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13178-13179.

²⁴ G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries en P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1073-1076.

²⁵ E. R. Strieter, D. G. Blackmond en S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13978-13980.

²⁶ C. Yang, H. M. Lee en S. P. Nolan, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1511-1514.

²⁷ U. Christmann en R. Vilar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 366-374.

²⁸ O. Navarro, R. A. Kelly en S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 16194-16195.

Doelwitte gestel vir hierdie studie

In die huidige studie is eerstens ten doel te gestel om die katalitiese aktiwiteit en stabiliteit van die reeks gesintetiseerde palladium- en nikkel-komplekse (bespreek in Hoofstuk 2) in C,C-koppelingsreaksies te bepaal; die studie is beoog om te dien as 'n voorlopige bepaling van die potensiaal van die komplekse as prekatalisatore in Mizoroki-Heck en Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies. Tweedens is ten doel gestel om vas te stel of koppeling van ariëlbromied-, sowel as ariëchloried-substrate bewerkstellig kan word, asook of koppeling van steries gehinderde substrate met hierdie prekatalisatore sal plaasvind.

3.2 Resultate en Bespreking

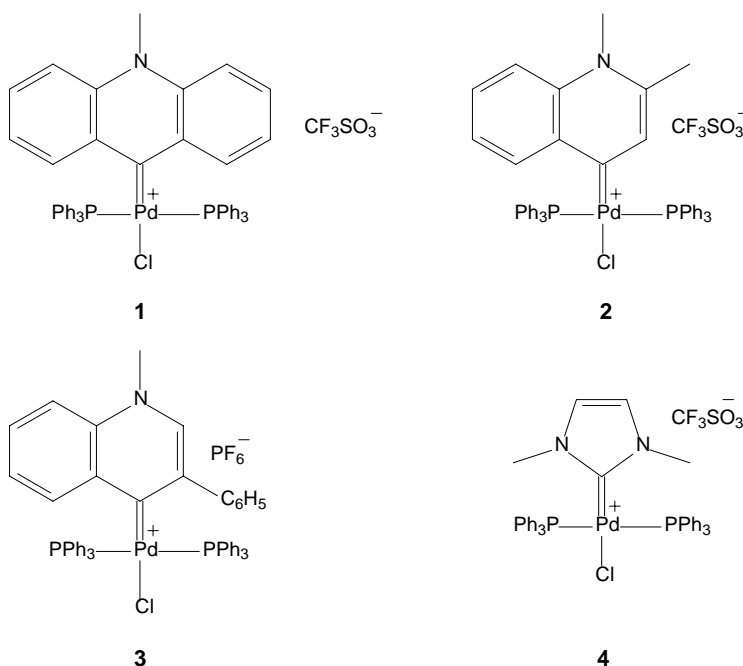
Die palladium- en nikkel-komplekse²⁹ wat reeds in Hoofstuk 2 bespreek is, se katalitiese aktiwiteit in Mizoroki-Heck- en Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies is ondersoek.

Die Pd-komplekse gebruik as prekatalisatore in Mizoroki-Heck-koppelingreaksies word in Skema 3.4 getoon. Die komplekse **1** - **3** is gesintetiseer en gekarakteriseer soos bespreek in Hoofstuk 2. Kompleks **4** is as verwysingskatalisator gebruik en gesintetiseer volgens literatuurvoorskrifte.^{30,31,32}

Die resultate van die Mizoroki-Heck-koppelingsreaksies (Skema 3.5) van ariëhaliede met butielakrilaat is opgesom in Tabel 3.2. 'n Relatief hoë temperatuur (140 °C) was nodig om koppeling te bewerkstellig. *N,N*-dimetiëlasetaamied is as oplosmiddel en natriumasetaat as basis in al die reaksies gebruik. Die omsetting is met behulp van gaschromatografiese analise bepaal en die identiteit van die koppelingsprodukte bevestig deur GC-MS-metings.

Die prekatalisator **1** het die beste koppeling van bromobensofenoon met butielakrilaat (reaksie 3 in Tabel 3.2) bewerkstellig, met 'n 75% omset van die bromobensefenoon na 14 uur reaksietyd. Alhoewel die GC-analise 29% omsetting van die ariëchloried (reaksie 1 in Tabel 3.2) toon, is geen koppelingsproduk in die chromatogram waargeneem nie. Die prekatalisator **2** het die beste koppeling van bromobensaldehied met butielakrilaat (reaksie 8 in Tabel 3.2) bewerkstellig, met 'n 51% omsetting na 15 ure. Die verlenging van die reaksietyd maak nie 'n

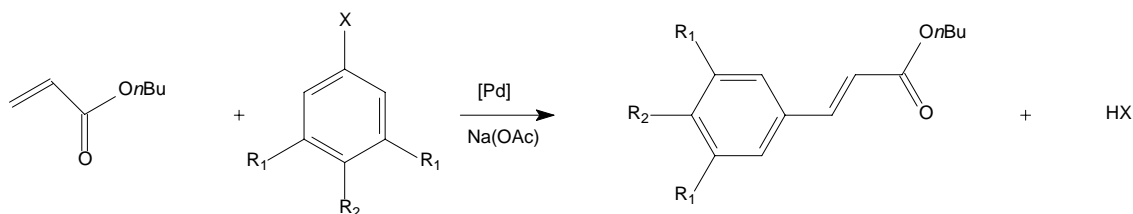
²⁹ Die nikkel- *rNHC*-komplekse se katalitiese aktiwiteit in die Kumada-koppelingsreaksie is in samewerking met ons ondersoek deur Schneider en Rentzsch in die groep van W. A. Herrmann in München, Duitsland. Die resultate (wat nie hier herhaal word nie) toon dat die komplekse geskikte katalisatore is vir dié reaksie en die werk is reeds aanvaar vir publikasie: S. K. Schneider, C. F. Rentzsch, A. Krüger, H. G. Raubenheimer en W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **265**, 50-58.



Skema 3.4 Palladium prekatalisatore gebruik in Mizoroki-Heck-koppelingsreaksies.

noemenswaardige verskil aan die omsetting in reaksies 8 en 9 nie. In die koppelingsreaksies met bromobensofenoon en bromobensaldehid as substrate was geen palladiumswart-vorming sigbaar nie, selfs al is die reaksiemengsels vir etlike dae by 140 °C geroer. Dit toon die stabiliseringsvermoë van die karbeenligande en is 'n aanduiding dat die karbeenligand waarskynlik tydens katalise aan die metaal geheg bly. Die verwysingskatalisator **4** het die swakste katalitiese vermoë getoon. Na 40 uur was slegs 'n 19% omsetting van die substraat in reaksie 11 gemeet. Die *r*NHC-komplekse **1** - **3** toon dus beter katalitiese vermoëns as die klassieke NHC-kompleks **4**. Nie een van die prekatalisatore kon egter koppeling van die arielchloriedsubstraat teweegbring nie.

Benewens die arielchloriedsubstraat, is die substrate wat gebruik is in die reaksies eenvoudig en dien die studie slegs as 'n voorlopige bepaling van katalitiese aktiwiteit. Die reaksiekondisies is nie geoptimaliseer nie en die steriese eienskappe van die komplekse is nog nie ideaal nie. Die *r*NHC-komplekse toon nietemin belowende resultate as prekatalisatore in die Mizoroki-Heck-koppelingsreaksie. Met optimalisering van die reaksiekondisies en die gebruik van meer bonkige karbeenligande kan sekerlik nog beter resultate verwag word.



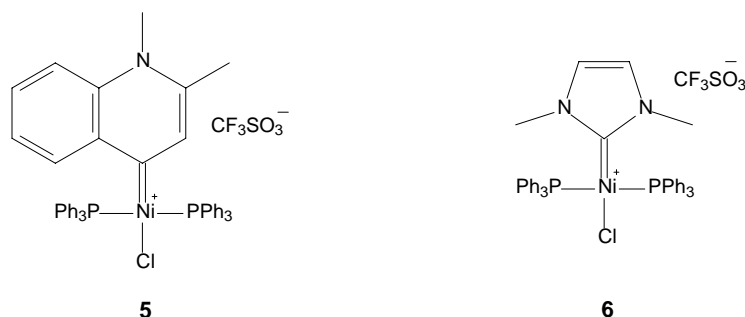
Skema 3.5 Die algemene Mizoroki-Heck-koppelingsreaksie.

Tabel 3.2 Mizoroki-Heck-koppelingsreaksies met katalisator voorloper-komplekse **1** – **4**.

Nr.	R ₁	R ₂	X	Katalisator	mol% [Pd]	Reaksietyd / uur	Omset / %
1	OCH ₃	H	Cl	1	0.1	14	29
2	H	CHO	Br	1	0.1	14	35
3	H	COCH ₃	Br	1	0.1	14	75
4	OCH ₃	H	Cl	2	0.1	18	0
5	H	CHO	Br	2	0.1	18	36
6	H	COCH ₃	Br	2	0.1	18	42
7	OCH ₃	H	Cl	3	0.1	15	0
	OCH ₃	H	Cl	3	0.1	21	0
	OCH ₃	H	Cl	3	0.1	40	0
8	H	CHO	Br	3	0.1	15	51
	H	CHO	Br	3	0.1	21	52
	H	CHO	Br	3	0.1	40	56
9	H	COCH ₃	Br	3	0.1	15	58
	H	COCH ₃	Br	3	0.1	21	60
	H	COCH ₃	Br	3	0.1	40	62
10	OCH ₃	H	Cl	4	0.1	17	0
	OCH ₃	H	Cl	4	0.1	40	0
11	H	CHO	Br	4	0.1	17	7
	H	CHO	Br	4	0.1	40	19
12	H	COCH ₃	Br	4	0.1	17	39
	H	COCH ₃	Br	4	0.1	40	45

Alle reaksies is uitgevoer met die ariehalied, butielakrilaat en Na(OAc) in die verhouding 1:1.5:1.5. Butielbenseen is as interne standaard gebruik.

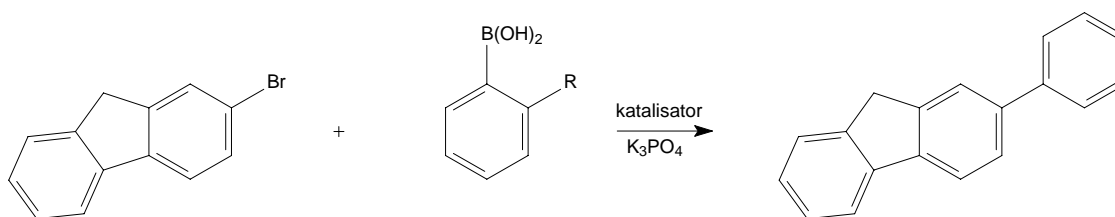
Die palladiumkomplekse **2** en **4** (Skema 3.4), sowel as die nikkelkomplekse **5** en **6** getoon in Skema 3.6, is gebruik as prekatalisatore in Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies. Kompleks **5** is gesintetiseer en gekarakteriseer soos beskryf in Hoofstuk 2. Kompleks **6**, 'n NHC-kompleks met 'n piridien-gebaseerde ligand is as verwysingskatalisator gebruik en volgens literatuurvoorskrifte gesintetiseer.^{30,31,33}



Skema 3.6 Nikkel prekatalisatore gebruik in Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies.

Die resultate van die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies van bromofluoreen met verskillende boorsure (Skema 3.7) is opgesom in Tabel 3.3. Die arielhaliedomsetting is gaschromatografies bepaal. Die prekatalisator **2** het hoë katalitiese aktiwiteit getoon in die koppeling van bromofluoreen met die boorsuur (reaksie 1 in Tabel 3.3). In hierdie spesifieke geval is die katalitiese aktiwiteit van **2** nie beter as dié van die klassieke NHC-kompleks **4** nie (reaksie 2 in Tabel 3.3). Die nikkel prekatalisator **5** toon wel 'n effens hoër katalitiese aktiwiteit in die koppeling van bromofluoreen met die boorsuur (reaksie 3 in Tabel 3.3). By 130 °C toon dit selfs 'n 100% omsetting van fluoreen. Die prekatalisator **5** kataliseer ook selfs die koppeling van fluoreen met 'n steries gehinderde boorsuur (reaksie 5 in Tabel 3.3) met 'n 100% omsetting van die fluoreen by 65 °C.

Die resultate van die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies van 'n reeks steries gehinderde arielhaliede met boorsure (Skema 3.8) is opgesom in Tabel 3.4. Die arielhaliedomsetting is weereens deur gaschromatografie bepaal. Die prekatalisator **2** toon reeds binne slegs 3.5 uur 'n 90% koppeling van 'n steries gehinderde arielhalied aan die boorsuur (reaksie 1 in Tabel 3.4). Die katalitiese aktiwiteit van prekatalisator **5** is nie hoër as dié van die standaard verwysingskatalisator **6** gedurende die koppeling van 'n steries gehinderde arielhalied aan die boorsuur nie en slegs 'n 38% omsetting van die arielhalied word na 19 uur waargeneem (reaksie 2 in Tabel 3.4). Die prekatalisator **5** bewerkstellig egter wel effektiewe koppeling van 'n steries gehinderde arielchloried aan 'n steries gehinderde boorsuur en 100% omsetting van die arielchloried vind na 19 uur by 65 °C (reaksie 5 in Tabel 3.4) plaas.



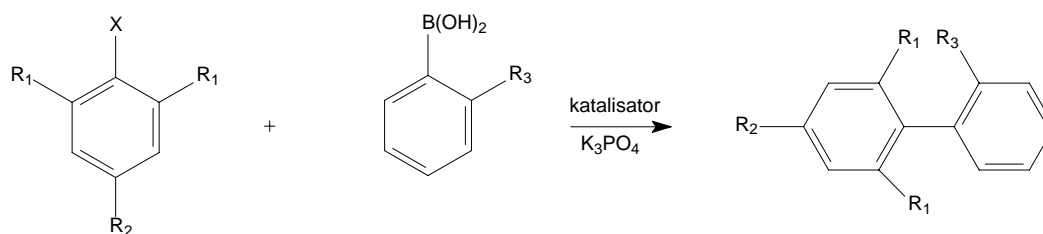
Skema 3.7 Suzuki-Miyaura-koppeling van broomfluoreen met 'n boorsuur.

Tabel 3.3 Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies met prekatalisatorkomplekse **2**, **4**, **5** en **6**.

Nr.	R	Katalisator	mol% Katalisator	Reaksietyd / uur	Temperatuur / °C	Omset / %
1	H	2	0.1	19	65	94
	H	2	0.01	19	65	83
	H	2	0.1	3	130	91
	H	2	0.01	3	130	88
2	H	4	0.1	19	65	100
	H	4	0.01	19	65	88
	H	4	0.01	3	130	100
3	H	5	0.1	19	65	47
	H	5	0.01	19	65	37
	H	5	0.1	19	130	78
	H	5	0.01	19	130	100
4	H	6	0.1	19	65	33
	H	6	0.01	19	65	26
	H	6	0.1	3	130	85
	H	6	0.01	3	130	33
5	CH ₃	5	0.1	19	65	100
	CH ₃	5	0.01	19	65	100

Die reaksies is uitgevoer met die arielhalied, boorsuur en K₃PO₄ in die verhouding 1:1.5:2. Butielbenseen in as interne standaard gebruik.

Meestal toon die prekatalisatorkomplekse met een-N, seslid *r*NHC-ligande dus effens hoër aktiwiteit as die klassieke twee-N, vyflid NHC-komplekse wat as verwysingskatalisatore in die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies gebruik is. Die komplekse bewerkstellig koppeling van steries gehinderde arielbromiede sowel as arielchloriede en toon dus belowende potensiaal as prekatalisatore in die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksie. Met optimalisering van die reaksiekondisies en die gebruik van meer bonkige karbeenligande word nog beter resultate verwag.



Skema 3.8 Die algemene Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksie van steries gehinderde arielhaliede en boorsure.

Tabel 3.4 Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies van steries gehinderde arielhaliede en boorsure met katalisator voorloper-komplekse **2**, **4**, **5** en **6**.

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Katalisator	mol% Katalisator	Reaksietyd / uur	Temperatuur / °C	Omset / %
1	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	Br	2	0.01	3.5	130	90
2	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	Br	4	0.01	5.5	130	79
3	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	Br	5	0.01	19	130	38
4	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	Br	6	0.01	5.5	130	38
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	5	0.1	19	65	100
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	5	0.01	19	65	100

Die reaksies is uitgevoer met die arielhalied, boorsuur en K₃PO₄ in die verhouding 1:1.5:2. Butielbenseen is as interne standaard gebruik.

3.3 Gevolgtrekkings

Die *r*NHC-komplekse **1** – **3** toon potensiaal as prekatalisatore in Mizoroki-Heck-koppelingsreaksies. Kompleks **1** bewerkstellig tot 75% omsetting van bromoasetofenoon in 'n koppelingsreaksie met butielakrilaat. 'n Relatief hoë temperatuur is egter nodig om koppeling te bewerkstellig in die reaksies. Die komplekse kataliseer ook geen koppeling van 'n arielchloried met butielakrilaat nie.

Kompleks **2** toon verder potensiaal as prekatalisator in die Mizoroki-Heck-, sowel as die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies. Die kompleks toon uitstekende katalitiese aktiwiteit in die koppeling van bromofluoreen met boorsure en bewerkstellig ook koppeling van 'n steries gehinderde arielhalied met boorsuur. Die nikkel *r*NHC-kompleks **5** toon ook potensiaal as prekatalisator in die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksie en bewerkstellig koppeling van arielbromied-, sowel as arielchloriedsubstrate wat ook steries gehinderd is, aan boorsure. Met optimalisering van die reaksiekondisies en deur groter steriese hindering in die ligande in te bou te kan beter resultate in die Mizoroki-Heck-, sowel as die Suzuki-Miyaura-koppelingsreaksies verwag word.

3.4 Eksperimentele Prosedures

3.4.1 Algemene prosedures en instrumentasie

Alle reaksies is, tensy anders vermeld, onder argon uitgevoer deur gebruik te maak van standaard Schlenk- en vakuumlyntegnieke. Oplosmiddels is, tensy anders vermeld, vooraf gedroog en vars onder stikstof gedistilleer soos beskryf in Afdeling 2.4.1. *N,N*-dimetielasetamied is verskaf deur Fluka en sonder verdere suiwering gebruik.

Die prekatalisatore **1** - **3** en **5** is berei soos beskryf in Afdeling 2.4.2 en kompleks **4**^{30,31,32} en kompleks **5**^{30,31,33} is berei volgens literatuurvoorskrifte. Die chemikalieë, *n*-butielakrilaat (Aldrich), 4-bromo-asetofenoon (Fluka), ander ariel-haliede (Aldrich), die boorsure (Aldrich) en die interne standaard *n*-butielbenseen (Aldrich) is aangekoop en sonder verdere suiwering gebruik.

Kwantitatiewe gaschromatografiese analyses is uitgevoer met 'n Varian CP-3900 instrument, toegerus met 'n Varian CP-8400 outomatiese monsternemer, 'n 15 m × 0.25 mm kapillêre kolom en 'n vlamionisasiedetektor (GC/FID). Die aanvanklike oondtemperatuur was 60 °C, waarna die temperatuur teen 10 °C per minuut gestyg het na 250 °C. Hierdie temperatuur is vir 10 minute gehandhaaf.

3.4.2 Katalitiese reaksies

Stokoplossings van die prekatalisatorkomplekse **1** - **4** in metileenchloried met 'n konsentrasie van 0.004 mmol.cm⁻¹ is voorberei. Die prosedure vir Mizoroki-Heck- en Suzuki-Miyaura-reaksies is ietwat aangepas vanaf voorskrifte van Herrmann en medewerkers³⁴ en Buchwald en medewerkers.³⁵ Die Mizoroki-Heck-reaksies is in drukbuis toegerus met skroefdeksels uitgevoer. Die Suzuki-Miyaura-reaksies is in Schlenkbuis toegerus met refluxkoelers (by 65 °C) of ook in drukbuis toegerus met skroefdeksels (by 130 °C) uitgevoer.³⁶ Die identiteit van

³⁰ N. S. Mani, J. A. Jablonowski en T. K. Jones, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 8115-8117.

³¹ P. J. Fraser, W. R. Roper en F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 760-764.

³² S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking en W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2973-2977.

³³ S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking en W. A. Herrmann, *Dalton Trans.*, 2006, 1266-1233.

³⁴ W. A. Herrman, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **577**, 93-96.

³⁵ S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli en S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1871-1876 en verwysings daarin.

³⁶ Die Suzuki-Miyaura-reaksies is uitgevoer deur Xia Sheng as deel van haar B.Sc. Honneurs-projek, met prekatalisatore gesintetiseer deur die outeur.

die koppelingsprodukte is bevestig deur GC-MS-metings. Verteenwoordigende voorbeelde van die prosedures gevolg word in die onderstaande paragrawe weergegee.

3.4.2.1 Die Mizoroki-Heck-reaksies

Die arielhalied, 4-bromobensofenoon (0.370 g, 2 mmol) en anhidriese natriumasetaat (0.246 g, 3 mmol) is saam met 'n magnetiese roerstafie in 'n drukbuis, toegerus met 'n skroefdeksel, geplaas. Die buis is drie keer ontgas en met argon gevul. *N,N*-dimetielasetamied (10 cm³) en *n*-butielbenseen (0.2 cm³, GC-standaard) is by die inhoud van die drukbuis gevoeg waarna die buis nogmaals ontgas en met argon gevul is. Vervolgens is *n*-butielakrilaat (0.43 cm³, 3 mmol), asook 'n monster van die katalisatorstokoplossing (0.002 mmol, 0.5 cm³) by die inhoud gevoeg en die drukbuis verseël met 'n skroefdeksel. Die reaksiemengsel is in 'n oliebad, vooraf verhit tot 140 °C, geplaas en deeglik geroer. Na die verlangde reaksietyd is die drukbuis vinnig in yswater geplaas en 'n monster (0.5 cm³) van die oplossing geneem terwyl dit deeglik geroer is. Die monster is met 'n 5% HCl-oplossing (5 cm³) gewas en geëkstraheer met metileenchloried (2.5 cm³). Die ekstrak is oor magnesiumsulfaat in 'n pasteurpipet filtreer en gaschromatografies geanaliseer.

3.4.2.2 Die Suzuki-Miyaura-reaksies

Die arielhalied, 2-bromofluoreen (1.471 g, 6 mmol), die boorsuur, fenielboorsuur (1.097 g, 9 mmol) en tribasiese kaliumfosfaat (2.547 g, 12 mmol) is saam met 'n magnetiese roerstafie in 'n Schlenkbuis geplaas. THF (20 cm³) en *n*-butielbenseen (0.2 cm³, GC-standaard), asook 'n monster van die katalisatorstokoplossing (0.002 mmol, 0.5 cm³) is by die inhoud gevoeg en die Schlenkbuis is toegerus met 'n reflukskoeler. Die reaksiemengsel is in 'n oliebad, vooraf verhit tot 65 °C, geplaas en deeglik geroer. Na die verlangde reaksietyd is die reaksie geblus deur die byvoeging van koue water. Die organiese laag is geïsoleer en die waterlaag met diëtieleter geëkstraheer. Die organiese lae is oor magnesiumsulfaat gedroog en gaschromatografies geanaliseer.